

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Евдокимов Андрей Григорьевич

**Модифицированные высокопористые полимерные материалы
на основе смесей синтетических волокон**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н. проф. Назаров В.Г.

Москва - 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1 Способы получения нетканых материалов	11
1.2 Структура и свойства нетканых иглопробивных полотен	16
1.3 Способы модификация нетканых иглопробивных полотен.....	19
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	30
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ НЕТКАНЫХ ПОЛОТЕН НА ИХ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА	41
3.1 Термомеханическая обработка нетканых полотен.....	41
3.2 Формирование структуры экспериментальных образцов нетканых иглопробивных материалов и ее влияние на физико-механические свойства.....	48
3.3 Влияние технологии обработки на механические свойства при растяжении экспериментальных образцов нетканых иглопробивных материалов	60
3.4 Сопротивление сжатию экспериментальных образцов нетканых иглопробивных материалов	77
3.5 Химическая обработка экспериментальных образцов нетканых иглопробивных материалов	85
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	101
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	104
ПРИЛОЖЕНИЕ А	115

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПЭТФ – полиэтилентерефталат

БК – бикомпонентные волокна

ПП – полипропилен

ХПИ – поглотитель химический известковый

V – объем капилляров, м^3

m – масса, кг

ρ – плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$

D – диаметр (волокон, капилляров и пр.), м

S – площадь (сечения, поверхности образца и пр.), м^2

h – длина (высота в некоторых случаях), м

C_S^F – степень фторирования, $\text{кг}/\text{м}^2$

C_S^M – степень оксифторирования, $\text{кг}/\text{м}^2$

R – радиус (нити), м

C_M – степень пропитки полотен латексом ДВХБ-70, $\text{г}/\text{м}^2$

K – коэффициент проницаемости по воздуху, м^2

P – давление, Па

H – значение напора, Па

K_B – коэффициент проницаемости по воде, м^2

Q – объем воздуха или воды, м^3

μ – вязкость (воздуха или воды, $\text{Па}\times\text{с}$)

d – толщина полотна, м

w – скорость воздухо- и водопроницаемости, м/с

τ – продолжительность (воздухо- и водопроницаемости, обработки и пр.), с

σ_p – условное напряжение при разрыве, Па

F – сила, действующая на образец, Н

ε_p – относительное удлинение при разрыве, %

L – длина (образца и пр.), м

E_e – эффективный модуль при растяжении, МПа

E – устойчивость к сжатию нетканого материала

$\varepsilon_{сж}$ – деформация сжатия, %

θ – краевой угол смачивания, град

r – половина ширины базовой линии капли, м

γ – поверхностная энергия, Дж/м²

γ_P – полярная составляющая поверхностной энергии, Дж/м²

γ_D – дисперсионная составляющая поверхностной энергии, Дж/м²

N – доля капилляров определенного диаметра от общего их количества, %

v – скорость термообработки, м/мин

E_f – плотность упаковки волокон

$\rho_{П}$ – поверхностная плотность полотна и обработанных материалов, кг/м²

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Нетканые иглопробивные полотна на основе полимерных синтетических волокон используются для получения пористых материалов с системой сообщающихся пор. Данная структура обеспечивает фазовую проницаемость воздуха, что соответствует требованиям к фильтрующим, тепло- и звукоизоляционным материалам различного назначения.

Получение высокопористых полотен с достаточным для практического применения сопротивлением растяжению и сжатию расширяет их применение в процессах тепло- и массопереноса. При предварительной фильтрации значительных по объему газовых выбросов промышленных предприятий применяют такие полотна, для которых главным условием является сбалансированная комбинация высокой проницаемости и сопротивления растяжению и сжатию в зависимости от конструкции фильтра.

Нетканые полотна, пропитанные водными дисперсиями полимерных связующих различной химической природы, широко используются для технологических и прикладных задач – получаемые композиты обладают улучшенными сорбционными свойствами, их применяют для создания абразивных и полировальных материалов и т.п. Пропитка полотен водными дисперсиями связующих решает экологические проблемы, возникающие при использовании для пропитки растворов полимеров на основе органических растворителей.

Основным недостатком иглопробивных материалов является недостаточное во многих случаях сопротивление растяжению и сжатию в сухом и увлажненном состояниях, что приводит к деформации полотна при эксплуатации в различных средах, а также неконтролируемой вытяжке в пропиточном аппарате и, как следствие, нерегулируемому изменению пористости нетканого полотна в процессе изготовления композитного материала. Помимо этого, получение композиционных волокнистых материалов с заданной пористой структурой

ограничено низкой смачиваемостью синтетических волокон водными дисперсиями полимеров, частицы которых заполняют пространства между волокнами с уменьшением пористости, но которая может не изменяться при направленной адсорбции частиц полимеров на поверхности волокон.

Задача сохранения высокой пористости иглопробивных материалов, используемых для пропитки, ограничивает типы и способы модификации исходного полотна. Известен метод обработки нагретым воздухом нетканых полотен из волокон с различной температурой плавления, при реализации которого сохраняется высокая пористость полотен с незначительным увеличением сопротивления растяжению. Традиционно полотна, которые подвергаются дополнительной обработке, получают на основе смеси высокоплавкого полиэфирного и низкоплавкого полипропиленового волокон. Иной метод подразумевает обработку на специальном оборудовании полотен из смеси полиэтилентерефталатных и бикомпонентных волокон, при котором получают модифицированные пористые полотна с улучшенными механическими свойствами. Однако, в полотнах с коэффициентом пористости не более 0,8 в результате обработки этот показатель уменьшается до 0,60-0,65, следствием чего является ухудшение характеристик тепло- и массопереноса. Получение высокопористых модифицированных материалов может быть осуществлено использованием для обработки полотен, коэффициент пористости которых больше 0,8.

Цели и задачи исследования

Целью работы являлось определение закономерностей получения из смесей полимерных синтетических волокон нетканых иглопробивных полотен с коэффициентом пористости не менее 0,9 с повышенным сопротивлением растяжению и сжатию и модифицированных материалов на их основе со смачиваемостью водными дисперсиями полимеров с коэффициентом пористости не ниже 0,8.

При этом должны быть решены следующие задачи исследования:

- определение влияния состава полотна и режимов прокалывания на пористую структуру полотна;

- обоснование состава полотна из смесей волокон и режимов прокалывания для получения иглопробивного материала с коэффициентом пористости не менее 0,9;

- разработка научно обоснованных технологических решений по модификации нетканых иглопробивных полотен;

- определение влияния режимов обработки на формирование пористой структуры, воздухо- и водопроницаемость и механические свойства модифицированных полотен из смесей синтетических волокон;

- установление влияния обработки нетканого полотна смесью фтора и кислорода на адсорбционные характеристики частиц латекса из разбавленной дистиллированной водой дисперсии к волокнам материала.

Научная новизна заключается в определении и научном обосновании режимов обработки нетканых полотен из смесей полимерных синтетических волокон с получением модифицированных материалов с регулируемой пористостью и заданным комплексом физико-механических свойств, при этом получены следующие новые научные результаты:

установлено влияние соотношения между полиэтилентерефталатными волокнами диаметром 20 и 45 мкм при постоянном содержании бикомпонентных волокон диаметром 25 мкм и плотности иглопрокалывания, которую варьировали от 120 до 220 см⁻², на получение полотна с коэффициентом пористости не менее 0,9;

определено влияние температуры вала в диапазоне 130-210 °С и скорости обработки, варьируемой от 1,5 до 12,0 м/мин, на получение модифицированных полотен с коэффициентом пористости не менее 0,8;

установлено влияние типа и режимов обработки полотен на соотношение между изменением пористости, водо- и воздухопроницаемостью и механическими свойствами модифицированных полотен;

определено влияние продолжительности обработки полотен из смеси синтетических волокон смесью фтора, кислорода и инертных газов на смачивание водной дисперсией полимеров и формирование пористой структуры пропитанных материалов.

Практическая значимость работы заключается в установлении влияния режимов физической и химической модификации полотен на формирование их пористой структуры, физико-механические свойства и смачиваемость водными дисперсиями полимеров, что позволяет получать материалы с высоким сопротивлением растяжению и сжатию для различных областей применения.

Приборы и методы исследования

Для решения поставленной цели и задач исследования было использовано высокоточное аналитическое оборудование Полиграфического института Московского политехнического университета, а также иные вспомогательные научные приборы: иглопробивная машина для получения нетканых материалов и оборудование для термомеханической и термической обработки нетканых полотен, реакторы для газофазной модификации и оригинальная установка для пропитки нетканых полотен, высокоразрешающий автоэмиссионный растровый электронный микроскоп JSM-7500 FA (JEOL, Япония); ИК-Фурье спектрометр ФТ-801 (Симекс, Россия); аналитические весы ViBRA HT-224RCE (SHINKO DENSHI Co., Ltd, Япония); микроскоп с цифровой камерой MC USB 3.0 (Ломо-микросистемы, Россия), установка по измерению краевого угла смачивания; установки по измерению воздухо- и водопроницаемости материалов.

Положения, выносимые на защиту:

- состав и способ получения нетканых иглопробивных полотен из трёхкомпонентной смеси волокон с коэффициентом пористости не менее 0,9;
- закономерности формирования пористой структуры и результаты определения физико-механических свойств модифицированных полотен с коэффициентом пористости не менее 0,8;

- влияние воздействий технологических факторов различной природы на изменение пористой структуры, водо- и воздухопроницаемость и механические свойства модифицированных полотен;

- результаты определения смачиваемости полотен из смеси полиэтилентерефталатных и бикомпонентных волокон в зависимости от режимов химической модификации смесью фтора, кислорода и инертных газов;

- закономерности формирования пористой структуры пропитанных латексом материалов в зависимости от режимов химической модификации полотна.

Степень достоверности полученных результатов.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, изложенных в работе, обеспечены за счет применения современных аттестованных методов, средств и научного оборудования для проведения анализа структуры материалов и экспериментальных исследований их физико-механических свойств; применением для обработки экспериментальных результатов специальных компьютерных программ.

Личный вклад автора заключается в выполнении основного объема экспериментальных исследований, изложенных в работе, включая анализ и разработку методов физической и химической модификации полимерных волокнистых систем, исследования водо- и воздухопроницаемости материалов, процессов пропитки водными дисперсиями полимеров, физико-механических свойств модифицированных полотен.

Апробация основных результатов исследования осуществлена на научных (научно-практических) конференциях:

1. Евдокимов А.Г. Композиционные материалы на основе оксифторированного нетканого иглопробивного полотна // XVII Курчатовская молодежная научная школа, секция 3. «Новые материалы и технологии» (20-23 марта 2023 г., НИЦ «Курчатовский институт»).

2. Евдокимов А.Г., Доронин Ф.А., Савельев М.А., Рытиков Г.О., Назаров В.Г. Математическое моделирование морфологической структуры

поверхностно модифицированных полимерных пленочных материалов // В сборнике: Технологии и материалы для экстремальных условий (прогнозные исследования и инновационные разработки). Материалы Всероссийской научной конференции. под общей редакцией Б.Ф. Мясоедова. 2018. С. 216-220.

3. Евдокимов А.Г., Доронин Ф.А., Рытиков Г.О., Назаров В.Г. Исследование морфологии нетканых иглопробивных материалов и формирование имитационной модели их свойств и структуры // Всероссийская конференция «Импульсная Сильноточная Вакуумная и Полупроводниковая Электроника»; ИСВПЭ-2017 (19-20 октября 2017 г., ФИАН)

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Нетканые полотна получают методом укладки и скрепления относительно коротких (штапельных) волокон из синтетических полимерных материалов. Полотна с коэффициентом пористости более 0,85 и системой сообщающихся пор [1-3] используются как готовые изделия, так и для производства композиционных материалов. Полотна применяются в качестве фильтров для очистки газов и жидкостей [4, 5], тепло- [6-10] и звукоизоляции [11, 12], геотекстиля [13, 14], автомобильных декоративно-отделочных и цельноформованных материалов [15], сорбентов [16-18]. При пропитке полотен растворами и дисперсиями полимеров получены композиционные материалы строительного и автомобильного назначения [19]. Известно применение полотен для получения многослойных композиционных материалов [20-22]. Формирование пористой структуры полотен, во многом, определяется технологией изготовления. Многофункциональными свойствами обладают нетканые иглопробивные полотна и композиционные материалы на их основе [23, 24].

1.1 Способы получения нетканых материалов

Нетканые иглопробивные полотна (далее полотна), по сравнению с неткаными полотнами, полученными методами скрепления волокнистого полотна [25, 26], отличающимися от прокалывания, обладают улучшенным комплексом эксплуатационных свойств. Применяются полотна в основном из полипропиленовых [27-29] и полиэтилентерефталатных [27, 30-32] волокон. Промышленный процесс получения полотен включает три основные стадии: формирование волокнистого холста, скрепление волокнистого холста и дополнительная обработка полотна [33-38].

Формирование волокнистого холста включает стадии рыхления волокон (рис.1.1), смешения волокон (в случае изготовления полотна из смеси различных

волокон) (рис.1.2), чесания волокнистой массы (рис.1.3) и образования волокнистого холста (рис.1.4).

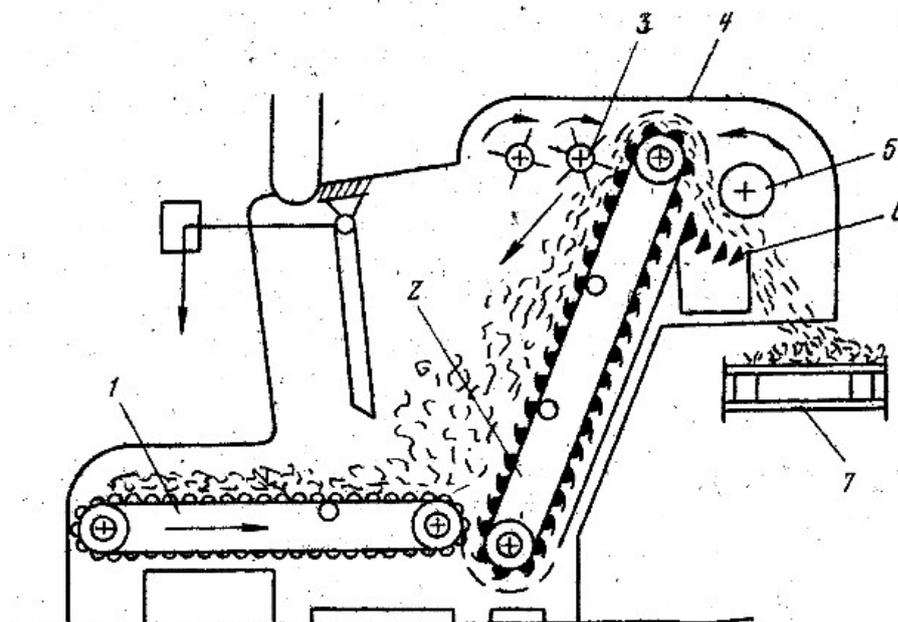


Рисунок 1.1. Машина для рыхления волокон (пояснения в тексте)

Кипа волокон поступает на питающий транспортер 1 и подается в контакт с наклонным транспортером 2, который снабжен колками (цилиндры из дерева). Колки разрушают кипу волокон, которые отдельными клочками подаются вверх, где клочки волокон определенного размера проходят через очистной валик 3 и через разрыхляющие валки 4 и 5 сбрасываются на весы 7. После набора определенной массы волокон движение транспортеров 1 и 2 прекращается, и весы сбрасывают навеску волокон заданной массы на транспортер. Волокна, которые не прошли через зазор между наклонным транспортером 2 и очистным валиком 3 возвращаются на горизонтальный транспортер 1 и волокнистая масса разделяется на меньшие клочки.

Подача клочков в смесительную камеру осуществляется пневматическим транспортером, снабженным подвижным питателем 1, совершающим челночное движение. Смешение клочков происходит при их витании в воздухе после сбрасывания питателя 1 с верхней части смесительной камеры. Возвратно-поступательное движение питателя и его вращение вокруг оси обеспечивает равномерное распределение клочков по объему камеры и сложную траекторию их

витания. Система подачи клочков и сложная траектория витания обеспечивают их смешение.

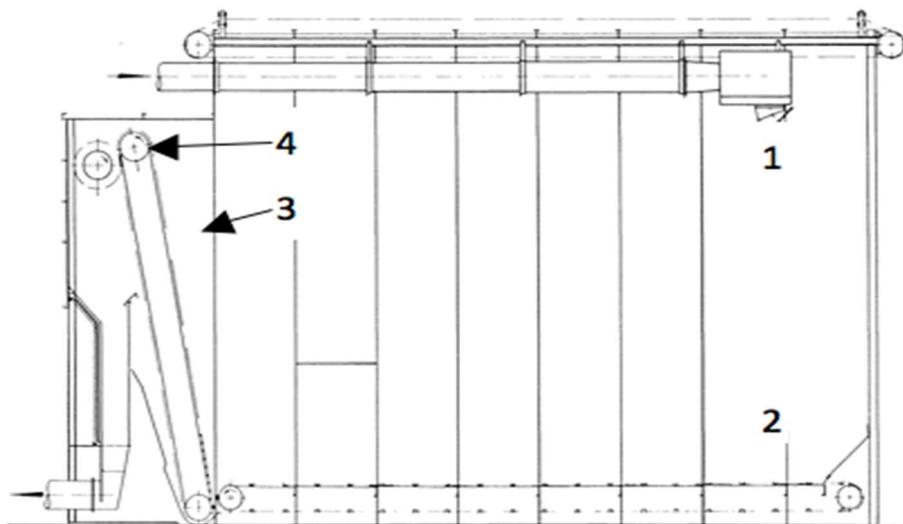


Рисунок 1.2. Камера смешения волокон (пояснения в тексте)

Перемешанные в воздухе клочки оседают на разные участки горизонтального транспортера 2, движение которого также способствует перемешиванию клочков постоянного размера, которые оседают на различные участки транспортера. Данный этап смешения характеризуется сохранением первоначальных размеров клочков, поступающих в камеру. Качество смешения зависит от степени заполнения волокном камеры, которая определяет высоту и время витания клочков до оседания на горизонтальном транспортере.

Следующий этап смещения осуществляется при переходе клочков с горизонтального транспортера 2 на наклонный транспортер 3, представляющий собой игольчатую ленту. По сравнению с горизонтальным транспортером наклонный транспортер имеет более высокую скорость, но включается периодически. Цикличность работы наклонного транспортера при непрерывной подаче волокнистой массы горизонтальным транспортером приводит к накоплению волокон перед наклонным транспортером. При включении наклонного транспортера на горизонтальном транспортере происходит вращение волокнистой массы и перемешивание клочков.

Часть волокнистой массы захватывается наклонным транспортером и поступает в приемник, расположенный в нижней части смесовой камеры. Подача

волокон в приемник регулируется сбивным валиком 4. В зазоре между игольчатым транспортером и сбивным валиком происходит уменьшение размера клочков, часть из которых сбрасывается с верхней части камеры на транспортер 2 и вновь поступает на смешение. Величина клочков регулируется зазором между наклонным транспортером и сбивным валиком.

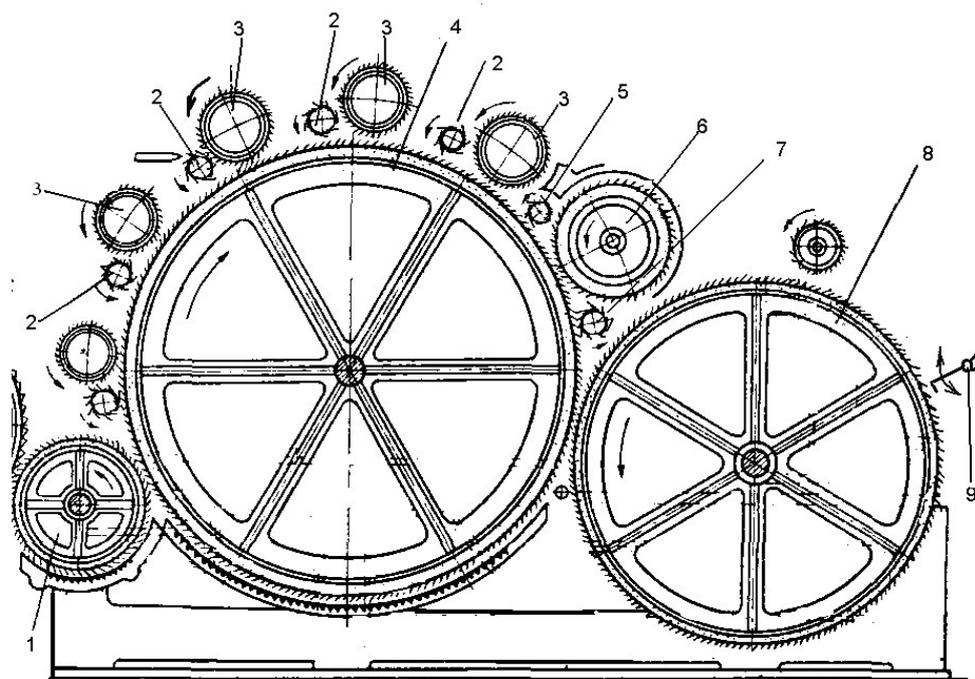


Рисунок 1.3. Чесальная машина (пояснения в тексте)

Принцип работы чесальной машины основан на передаче волокон с главного чешущего вала 4 на вспомогательные валы 3, зазоры между которыми уменьшается по мере движения волокнистой массы. При этом происходит не только уменьшения размеров пучков волокон, но и разделение волокнистой массы на отдельные волокна, что наиболее характерно при чесании синтетических волокон. Кроме того, происходит переориентация волокон в направлении движения волокнистой массы.

Формирование волокнистого холста происходит в два этапа: на первом этапе происходит холстоформирование, а на втором этапе – холстообразование. При сухом холстоформировании волокнистый холст получают при использовании ватки из первичных волокон [39]. При гидравлическом холстоформировании полотно получается методом отлива водной суспензии волокон на сеточной части

бумагоделательной машины. В фильерно-раздувном способе холст формируется из бесконечной синтетической нити или волокон, которые получают методом экструзии раствора или расплава полимеров с практически одновременной укладкой в холст [40-43].

Используются аэродинамический (рис.1.4а) и механический (рис.1.4б) способы холстообразования волокнистого холста.

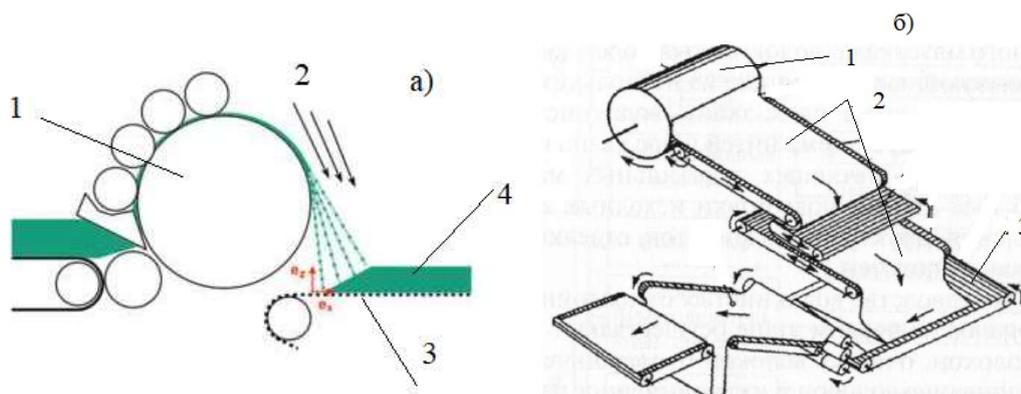


Рисунок 1.4. Аэродинамический (а) и механический (б) способы формирования волокнистых холстов (пояснения в тексте)

В аэродинамическом способе (рис.1.4а) волокна воздушным потоком 2 снимаются с кардочесальной машины 1 и подаются на подвижную сетку 3 или сетчатый барабан, на которых происходит фильтрация воздуха с формированием на сетке слоя волокон 4. При механическом способе (рис.1.4б) холст образуется из прочеса кардочесальной машины 1 при подаче ватки на холстообразующее устройство 2 с передачей на питающий транспортер 3 [40-43].

При использовании физико-химического способа скрепления волокнистого холста адгезионное соединение волокон между собой происходит при обработке холстов дисперсиями полимеров, латексами или без применения связующих на основе формирования аутогезионных связей, аппаратное оформление процесса скрепления зависит от способа получения волокнистых холстов. При использовании гидравлического способа формирования волокнистых холстов водорастворимое связующее добавляют в суспензию волокон. При применении других способов формирования волокнистые холсты пропитывают жидкими составами связующих с последующей сушкой пропитанного холста. При использовании в качестве связующего термопластичных волокон (метод сухой

склейки) термическая обработка полотна сочетается с давлением, что достигается в зазоре валов каландра [44-48].

При термическом способе скрепления в состав волокнистых холстов включают волокна с различной температурой плавления, а также используются полотна из волокон одного состава. Волокна сплавляются в зазоре нагретых валов гравированного каландра при обдуве горячим воздухом, который подается через сетчатый барабан, в зазоре между барабаном и транспортерной лентой [49-52].

Иглопробивной способ скрепления заключается в воздействии на холсты игл с зазубринами. При прохождении игл через холст волокна захватываются зазубринами игл и переориентируются в направлении, перпендикулярном поверхности полотна. Кроме того, в процессе прокалывания образуются пучки из переориентированных волокон, плотность упаковки которых существенно превосходит плотность упаковки волокон между пучками [53-56].

Гидроструйный способ скрепления волокнистых холстов связан с воздействием на холсты струй воды, которая подается через специальные форсунки под относительно большим давлением. В методе скрепления холстов струями воды существует возможность добавления в воду водорастворимых связующих, красителей и других ингредиентов различного назначения [57-60].

Вязально-прошивной метод скрепления волокнистых холстов заключается в том, что холсты провязываются одиночной нитью (нитепрошивной) или волокнами (холстопрошивной метод). Для скрепления используются синтетические волокна и нити [61, 62]. Вязально-войлочный способ связан с ударным воздействием на холст [63].

1.2 Структура и свойства нетканых иглопробивных полотен

Пористая структура полотен определяется плотностью упаковки и ориентацией волокон. Плотность упаковки влияет на объем порового пространства между волокнами [64-68]. Форма порового пространства зависит от ориентации волокон, которая в процессе прокалывания может сохраняться или

изменяться по сравнению с ориентацией волокон, которая задается при формировании волокнистого холста [69-79].

Переориентация волокон в процессе основного прокалывания является следствием вытяжки холста в иглопробивном агрегате и действия игл. При использовании дополнительного прокалывания переориентация волокон происходит только в зоне действия игл [70, 72, 74].

Схема действия игл при прокалывании волокнистого холста представлена на рис.1.5.

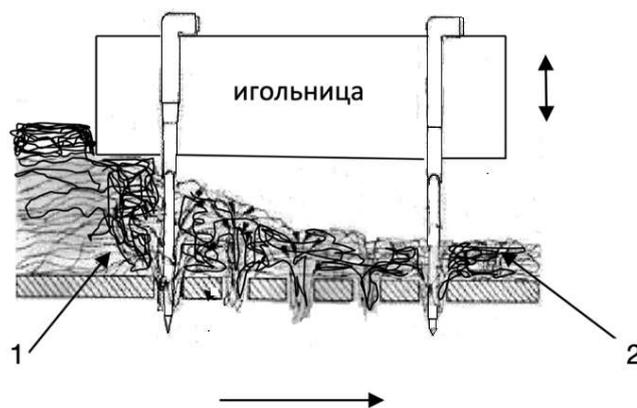


Рисунок 1.5. Схема действия игл при основном прокалывании волокнистого холста: 1-зона уплотнения волокнистого холста; 2-зона переориентации волокон; нижней стрелкой показано направление движения полотна в процессе прокалывания, верхняя стрелка показывает направление движения игл (пояснения в тексте)

На начальной стадии основного прокалывания происходит уплотнение волокнистого холста без изменения ориентации волокон, которая задается в процессе формирования волокнистого холста (рис.1.5, зона 1). При уплотнении холста до определенной плотности возрастает вероятность захвата волокон зубринами игл (рис.1.6) и начинается их переориентация в направлении, перпендикулярном поверхности полотна (рис.1.5, зона 2).

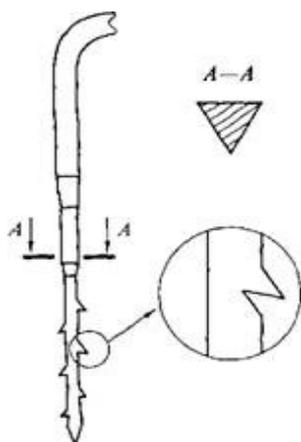


Рисунок 1.6. Игла

Переориентация волокон из поперечного направления в продольное направление является следствием непрерывной протяжки холстов при основном и полотен при дополнительном прокалывании. Иглы при вхождении в холст или полотно препятствуют движению волокон,

ориентированных в поперечном направлении. «Обтекание» волокон игл приводит к изменению ориентации и возрастанию количества волокон, ориентированных в продольном направлении.

В процессе прокалывания из переориентированных волокон формируются пучки с большей плотностью упаковки волокон [64, 66, 68, 77]. Часть волокон входит в состав пучков и соединяет пучки между собой, остальные волокна сохраняют ориентацию, которая задается на стадии формирования волокнистого холста. При равных режимах прокалывания формирование пучков зависит от поверхностной плотности полотен. Для полотен с относительно большой поверхностной плотностью пучки образуются на стадии основного прокалывания, для полотен с низкой поверхностной плотностью пучки формируются на стадии дополнительного прокалывания.

При аэродинамическом способе формирования волокнистого холста часть волокон ориентируется перпендикулярно поверхности и в процессе прокалывания эти волокна не захватываются зазубринами игл. В работе применяли полотна, полученные при использовании основного и дополнительного прокалывания волокнистых холстов механического способа формирования.

Можно заключить, что формирование пористой структуры полотен определяется вероятностью захвата волокон зазубринами игл, переориентацией волокон в вертикальное положение относительно поверхности полотна и образованием пучков с повышенной плотностью упаковки волокон. Переориентация волокон в процессе прокалывания возрастает при использовании холстов, полученных механическим способом формирования, что является следствием ориентации волокон параллельно поверхности полотна, и в силу этого высокой вероятностью захвата волокон зазубринами игл по сравнению с волокнами, ориентированными перпендикулярно поверхности полотна, а также при использовании для прокалывания полотен с высокой поверхностной плотностью и применении дополнительного прокалывания.

1.3 Способы модификация нетканых иглопробивных полотен

В процессах тепло- и массопереноса газов и жидкостей, в основном, применяются в качестве фильтров нетканые иглопробивные полотна, изготовленные из полиэфирных волокон или смеси полиэфирных волокон различной линейной плотности. Основным недостатком полотен из полиэфирных волокон является недостаточное в ряде случаев сопротивление растяжению и сжатию, которые возникают в процессе манипулирования полотнами, и при воздействии на полотна механической нагрузки различной природы, например, действие потока воздуха при фильтрации. В зависимости от направления действия механической нагрузки полотна могут сжиматься и растягиваться. Следствием деформации полотен является изменение пористой структуры и проницаемости.

Сопротивление растяжению регулируется варьированием плотности прокалывания волокнистых холстов [80-84]. При плотности прокалывания больше определенной величины, которая зависит от поверхностной плотности полотна, типа игл и режимов прокалывания, сопротивление растяжению снижается, что является следствием разрыва волокон, подвижность которых после уплотнения полотна уменьшается при захвате зазубринами игл [85-87]. Литературные данные не позволяют оценить влияние плотности прокалывания полотен на сопротивление сжатию.

Производство материалов с увеличенным сопротивлением растяжению и сжатию достигается при использовании дополнительной обработки полотен. Традиционно материалы с достаточными для практического применения механическими свойствами получают при обработке различными способами полотен на основе смеси волокон с различной температурой плавления [88-90], как правило, применяются полотна, изготовленные из смесей высокоплавких полиэфирных и низкоплавких полипропиленовых волокон. Получение пористых обработанных материалов с системой сообщающихся пор ограничивает возможные методы дополнительной обработки.

Методы дополнительной обработки полотен разделяются на термическую и деформационно-тепловую обработку. Термическая обработка проводится в тепловом поле без механического воздействия на полотна. Известны два способа термической обработки, которые отличаются соотношением между температурой нагревания полотен и температурой плавления волокон, в случае обработки полотен из смеси волокон – температурой плавления низкоплавких волокон.

Термическая обработка, которая, в основном, используется в промышленности для получения пористых материалов с увеличенными механическими свойствами, заключается в нагревании полотен до температуры выше температуры плавления низкоплавких волокон. При нагревании полотна до температуры ниже температуры плавления волокон происходит термофиксация, которая используется для снижения внутренних напряжений, возникающих в процессе прокалывания волокнистых холстов, и которая практически не влияет на механические свойства материалов. При деформационно-тепловой обработке полотна одновременно подвергаются тепловому воздействию и принудительному механическому сжатию, как правило, в зазоре подвижных валов.

При термической обработке тепло к полотну подводят потоком нагретого воздуха, ИК-излучением или открытым пламенем [91-93]. Улучшение механических свойств обработанных материалов является следствием возрастания прочности связей между высокоплавкими волокнами за счет их соединения между собой расплавом низкоплавких волокон, что ограничивает их подвижность в силовом поле. Особенностью термической обработки является то, что при ее проведении не увеличивается количество и площадь контактов между волокнами, которые формируются в процессе прокалывания.

Термофиксация, как отмечалось выше, предназначена для релаксации структуры полотен и устранения внутренних напряжений, которые возникают в процессе прокалывания при уплотнении и переориентации волокон в направлении движения игл. При нагревании полотна до температуры ниже температуры плавления волокон происходит кристаллизация волокнообразующих полимеров, что приводит к повышению жесткости волокон. Релаксация

структуры полотен при термофиксации является следствием изменения неравновесной ориентации и конфигурации волокон, которые реализуются при прокалывании.

В промышленности наиболее распространенной является термическая обработка полотен из смеси волокон с различной температурой плавления, которая проводится продувом нагретого воздуха через полотна. Реализован способ обработки полотен из смеси полиэфирных и полипропиленовых волокон с определенным изменением температуры воздуха по зонам нагрева. Для обработки, в основном, используются полотна состава: 70 % высокоплавких полиэфирных волокон и 30 % низкоплавких полипропиленовых волокон.

Обработку полотен с различной поверхностной и объемной плотностью проводят в агрегате с тремя изолированными камерами, в каждой из которых поддерживается заданная температура. Температура в каждой камере регулируется за счет подачи воздуха, нагретого в отдельных калориферах. В первой камере температура воздуха составляет 150-160 °С, что ниже температуры плавления полипропиленовых волокон, которая достигается во второй камере (180 °С) и снижается в третьей камере до 140 °С.

При использовании традиционного оборудования обработки нагретым воздухом в продольном направлении полотна (направление движения) происходит неконтролируемая вытяжка с одновременной усадкой в поперечном направлении. Размотка рулона происходит за счет намоточного устройства, что приводит к принудительному протаскиванию полотна по направляющим роликам усадочной камеры. Следствием вытяжки полотна при размотке рулона и при протаскивании в тепловой камере и усадки в поперечном направлении, которые зависят от температурных режимов обработки, объемной и поверхностной плотности и варьирования содержания полипропиленовых волокон на отдельных участках полотна, является неравномерная пористость по длине рулона. Вытяжка полотна до входа в камеру определяется массой рулона на размоточном устройстве, которая непрерывно уменьшается и приводит к неравномерному

движению полотна, что в еще большей степени ограничивает получение обработанных материалов с равномерной пористостью по длине рулона.

В зарубежном оборудовании используется принудительная размотка рулона и механическая подача полотна ленточным транспортером в камеру термической обработки нагретым воздухом. Однако такое оборудование требует сложной системы автоматики регулирования скорости размотки рулона, диаметр которого непрерывно уменьшается, что требует постоянного снижения скорости размотки. Кроме того, принудительная размотка и система транспортеров для подачи полотна требуют значительных площадей и сложны в обслуживании.

Также применяется термическая обработка, связанная с воздействием на полотна ИК-излучения и открытого пламени. При использовании таких методов формирование пористой структуры материалов зависит от соотношения между потоком тепла, которое подводится к поверхности полотна, и потоком тепла, которое отводится с поверхности в его объем. Следствием формирования полотен с неравномерным распределением объемной и поверхностной плотностей является различная теплопроводность по длине и на отдельных участках рулона, и соответственно неравномерный отвод тепла с поверхности в объем [91-93].

Поэтому полотна, которые используются для обработки ИК-излучением и открытым пламенем, должны иметь минимальную «неровноту» поверхностной и объемной плотностей (отклонение от заданной величины), что сложно достигнуть на практике. Неравномерная структура полотна по длине и на отдельных участках рулона ограничивают получение материалов с равномерной пористостью и исключением образования различных дефектов, таких как коробление оплавленной поверхности и сквозные отверстия [80, 82, 93].

Обработка открытым пламенем заключается в касании факела огня поверхности полотен или прохождения полотна на заданном расстоянии от факела. В таких условиях за короткий промежуток времени к поверхности полотен подводится значительное количество тепловой энергии с модификацией пористой структуры относительно тонкого поверхностного слоя без существенного изменения пористой структуры объема материалов.

Кроме требования к «неровноте» полотна, формирование пористой структуры материалов при обработке ИК-излучением и открытым пламенем зависит от цвета волокон и точности регулирования расстояния между полотном и источником тепловой энергии. Регулирование пористой структуры обработанных материалов требует тщательного контроля технологических параметров процесса. При использовании для термической обработки полотен на основе смеси полиэфирных и полипропиленовых волокон возрастает требование к качеству смешения. Избыточное содержание полипропиленовых волокон на отдельных участках полотен приводит к неравномерной усадке и локальному разрушению поверхности с появлением сквозных отверстий.

По сравнению с обработкой нагретым воздухом при обработке ИК-излучением и открытым пламенем формирование пористой структуры в еще большей степени зависит от вытяжки полотна в зоне действия теплового поля, что имеет важное значения при обработке движущегося полотна в вертикальном положении. Течение расплавленных волокон под действием собственной массы приводит к неконтролируемой локальной вытяжке полотна, разрыву полотен или образованию сквозных отверстий. Возможное решение связано с обработкой полотен в горизонтальном положении на опорных роликах. Однако такая техническая система заправки не решает неравномерный нагрев поверхности полотен и ограничивает получение материалов с равномерной пористостью по длине рулона.

Традиционно деформационно-тепловая обработка полотен из полиэфирных волокон или смеси полиэфирных и полипропиленовых волокон проводится на двух валковых каландрах [94-96], при использовании которых кроме действия тепла в зазоре валов достигается принудительное сжатие полотен. Схемы обработки полотен на валковом каландре с различными системами заправки представлены на рис.1.7.

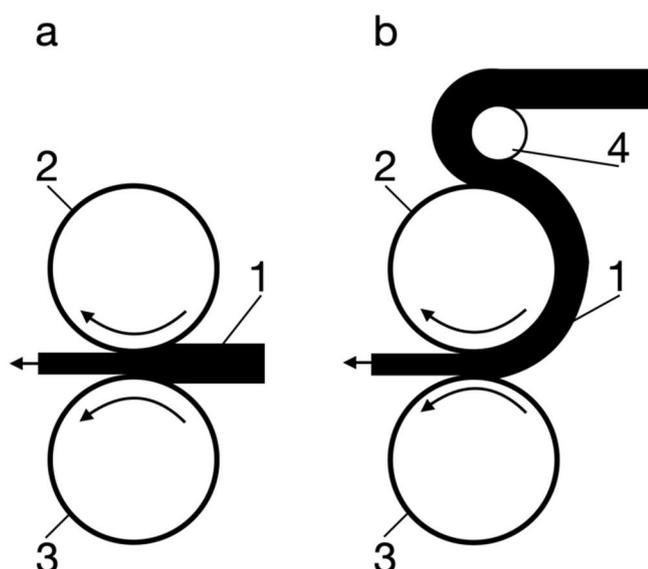


Рисунок 1.7. Схема деформационно-тепловой обработки полотна на двухвалковом каландре при стандартной (а) и модернизированной (b) заправке:

- 1 – полотно (стрелкой показано направление движение валов и полотна);
 2 – нагретый вал; 3 – холодный или нагретый вал; 4 – направляющий валик (стрелками показано направление движения полотна и валов каландра)

Полотна обрабатываются в регулируемом зазоре между нагретыми валами или между нагретым и холодным валами, что определяет обработку двух или одной поверхности полотна соответственно. Формирование пористой структуры обработанных материалов зависит от содержания в полотне низкоплавких полипропиленовых волокон, скорости обработки, температуры и зазора между валами.

Продолжительность действия давления на полотна в зазоре валов каландра зависит только от скорости обработки, в то время как время контакта полотна с нагретым валом каландра определяется не только скоростью, но и системой заправки. При стандартной заправке, полотно с размоточного устройства подается в зазор между валами (рис.1.7а). Особенностью обработки при использовании такой схемы заправки является относительно небольшое время нагрева полотен с одновременным действием давления.

Продолжительность нагревания увеличивается при использовании модернизированной системы заправки, при которой полотно перед поступлением в зазор огибает нагретый вал каландра (рис.1.7b). В этом случае продолжительность контакта полотна с нагретым валом зависит не только от

скорости обработки, но и от угла обхвата горячего вала, который регулируется подвижным натяжным валиком (рис.1.7, позиция 4). Предварительный нагрев увеличивает необратимую деформацию полотна при сжатии в зазоре валов.

При стандартной заправке (рис.1.7а) материалы с увеличенным сопротивлением растяжению и сжатию получают при относительно небольшой скорости обработки, что приводит к уменьшению пористости. Кроме того, следствием уплотнения полотна является сдвиг волокон, ориентированных параллельно поверхности полотна и изменение конфигурации волокон, ориентированных перпендикулярно поверхности полотна с изменением формы порового пространства между волокнами.

При небольшой скорости обработки происходит значительный нагрев поверхностного слоя полотна, обладающего относительно высокими теплоизоляционными свойствами. В таких условиях обработки наблюдается интенсивное плавление низкоплавких волокон и размягчение поверхности высокоплавких полиэфирных волокон с трансформацией поверхностного слоя в монолитную пленку.

При модернизированной заправке обхватом (рис.1.7b) движение полотна в свободном состоянии вокруг нагретого вала каландра ведет к неконтролируемой вытяжке с последующим сжатием в зазоре валов. Последовательное растяжение при обхвате нагретого вала, которое зависит от изменения массы рулона на размотке, и сжатие полотна в зазоре валов, ограничивают получение материалов с регулируемой пористой структурой.

По сравнению с различными методами термической обработки при деформационно-тепловой обработке на валковом каландре увеличение прочности материалов из смеси полипропиленовых и полиэфирных волокон является следствием возрастания количества и площади контактов между высокоплавкими волокнами при сжатии полотен в зазоре между валами. Кроме того, в большей степени, по сравнению с термической обработкой возрастает прочность связи между полиэфирными волокнами за счет их соединения между собой расплавом полипропиленовых волокон [88, 94-96].

При деформационно-тепловой обработки полотен из высокоплавких полиэфирных волокон увеличение механических свойств является следствием плавления и размягчения поверхности волокон и вдавливания волокон друг в друга в зазоре валов с возрастанием прочности связей между ними. Сплавленные волокна имеют ограниченную подвижность в силовом поле, что, прежде всего, приводит к получению материалов с повышенным сопротивлением растяжению и сжатию.

Можно заключить, что предложенные рецептурные и технологические решения обработки нетканых иглопробивных полотен различного состава на валковых каландрах не обеспечивают получение высокопористых материалов, сочетающих необходимую и достаточную воздухопроницаемость с увеличенным по сравнению с полотнами сопротивлением растяжению и сжатию. Другим выводом является то, что по сравнению с термической обработкой, деформационно-тепловая обработка обеспечивает получение материалов с улучшенными механическими свойствами. Оптимальной представляется деформационно-тепловая обработка полотен из смеси волокон с различной температурой плавления.

Значительное снижение пористости материалов, полученных при использовании методов термической и деформационно-тепловой обработки на валковом каландре, является, в основном, следствием использования полипропиленовых волокон. При температуре обработки ниже температуры плавления полипропилена длина полипропиленовых волокон уменьшается, что приводит к совместному перемещению связанных с ними высокоплавких полиэфирных волокон и усадке полотен [85, 88, 94-96].

Для ограничения усадки полотен в процессе термической и деформационно-тепловой обработки на валковом каландре полипропиленовые волокна заменяли на бикомпонентные волокна линейной плотностью 0,44 текс структуры ядро-оболочка фирмы Самсунг (Республика Корея). Оболочка волокон изготовлена из низкомолекулярного полиэтилентерефталата с температурой плавления 110-120 °С, ядро – из высокомолекулярного полиэтилентерефталата с температурой

плавления 250-270 °С. Высокоплавкое ядро сохраняет длину волокна в тепловом поле, что ограничивает усадку полотен при обработке.

При обработке нагретым воздухом полотен на основе смеси полиэфирных и бикомпонентных волокон различного состава получали материалы, пористая структура которых практически не отличается от пористой структуры полотен, но без увеличения сопротивления растяжению и сжатию. Сопротивление растяжению и сжатию увеличивается при обработке полотен из смеси полиэфирных и бикомпонентных волокон на валковом каландре, но при значительном снижении пористости обработанных материалов [97-101].

Теоретически получение высокопористых материалов с достаточными для практического применения механическими свойствами достигается при формировании послойного (градиентного) распределения плотности упаковки волокон по толщине. Практическое значение имеют материалы как с выраженной границей плотности упаковки волокон, так и ее плавным изменением. Сохранение пористости в объеме материала достигается при образовании тонкого жесткого поверхностного слоя регулируемой толщины, уменьшение пористости в объеме происходит при плавном и непрерывном снижении плотности упаковки по толщине материала.

В модифицированном слое бикомпонентные волокна сплавлены между собой и с полиэфирными волокнами, что ограничивает подвижность волокон в силовом поле. Проницаемость зависит от толщины и структуры поверхностного слоя и изменения структуры в объеме обработанных материалов.

Многослойные обработанные материалы, сочетающие повышенные механические свойства и высокую пористость, можно получить деформационно-тепловой обработкой при регулируемом прогреве и относительно небольшом сжатии полотна. Обработка полотен на валковых каландрах при различных системах заправки не обеспечивает реализацию предложенных технологических основ получения материалов с регулируемой пористостью в модифицированном поверхностном слое и объеме [88, 94-96].

Многослойные высокопористые материалы получали при обработке полотен на основе смеси полиэфирных и бикомпонентных волокон на оборудовании, схема которого представлена на рис.1.8 [102].

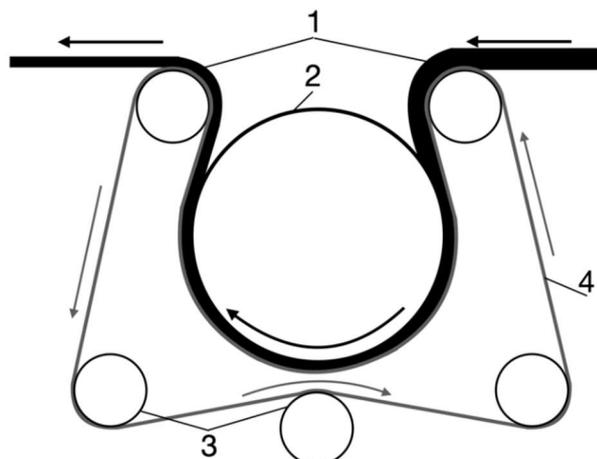


Рисунок 1.8. Схема оборудования для деформационно-тепловой обработки:
1 – полотно (стрелкой показано направление движение полотна);
2 - нагретый вал; 3 – система направляющих валов; 4 – транспортерная лента
(стрелкой показано направление движения транспортерной ленты)

При разработке оборудования для обработки полотен различного состава решены технические проблемы, связанные с ограничением налипания волокон на поверхность нагретого вала, центрированием и регулируемым натяжением ленты, и быстрым охлаждением обработанного материала при выходе из зоны деформационно-теплого воздействия. Футеровка вала фторкаучуком снижает налипание волокон. Бесшовная транспортерная лента изготовлена методом прокалывания закольцованного нетканого полотна из арамидных волокон и обеспечивает длительную эксплуатацию при высокой температуре вала. Давление на полотно в зазоре между транспортерной лентой 2 и нагретым валом 1 регулируется за счет положения подвижных валов 3, движение которых ограничивает поперечный сдвиг транспортерной ленты 4 и приводит к ее центрированию. Натяжение валов 3 осуществляется пневматическими цилиндрами. Высокая скорость охлаждения обработанных материалов достигается интенсивным обдувом воздухом при выходе обработанного материала из зоны деформационно-теплого воздействия.

По сравнению с обработкой на валковом каландре в зазоре между валом и транспортерной лентой возрастает продолжительность нагревания полотна и

уменьшается механическое воздействие на полотно. При принудительной транспортировке в зоне деформационно-теплового воздействия снижается вытяжка полотна и неконтролируемое изменение пористости. Высокая скорость охлаждения ограничивает вытяжку материала в момент выхода из зазора между транспортерной лентой и нагретым валом и прекращения принудительной транспортировки. Обхват полотном вала диаметром 1 м увеличивает продолжительность деформационно-теплового воздействия на полотно, что позволяет снизить температуру обработки, и при варьировании скорости обработки регулировать прогрев по толщине полотна.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В соответствии с целью диссертации для проведения экспериментальных исследований использовали полотна, изготовленные из полиэтилентерефталатных волокон (ПЭТФ) диаметром 20 и 45 мкм (с линейной плотностью 0,33 или 1,7 текс, соответственно) по ТУ 6-13-0204077-95-91 и бикомпонентных (БК) волокон диаметром 25 мкм (с линейной плотностью 0,44 текс). Стержень бикомпонентных волокон изготовлен из высокомолекулярного полиэтилентерефталата с температурой плавления 240-250 °С, а оболочка из низкомолекулярного полиэтилентерефталата с температурой плавления 110-120 °С, (Самсунг, Республика Корея). Волокнистые холсты изготавливали механическим способом формирования, плотность прокалывания холстов варьировали в пределах от 120 до 240 см⁻¹ при действии игл с одной стороны полотна. В качестве образцов сравнения исследовали полотна из полипропиленовых (ПП) волокон с линейной плотностью 0,33 текс.

Химическую модификацию полотна проводили с использованием смесей фтора и кислорода, разбавленных инертными газами (гелий, азот). Применяли промышленный фтор чистотой не менее 95%, гелий высокой чистоты (марка 5.0, ТУ 20.11.11-001-37924839-2019 (99,999%)). Приготовление газовой смеси для модификации осуществляли разбавлением фтора гелием и атмосферным воздухом до заданной концентрации компонентов.

Процесс газофазного оксифторирования проводили в 3 стадии: пробоподготовка образцов (удаление возможных загрязнений протиранием этиловым спиртом с последующей сушкой, дегазация полотен посредством вакуумирования), непосредственно газофазное оксифторирование и удаление продуктов реакции из реактора вакуумированием с утилизацией с помощью химического поглотителя ХП-И (ГОСТ 6755-88) продуктов реакций с последующим извлечением модифицированных полотен из реактора.

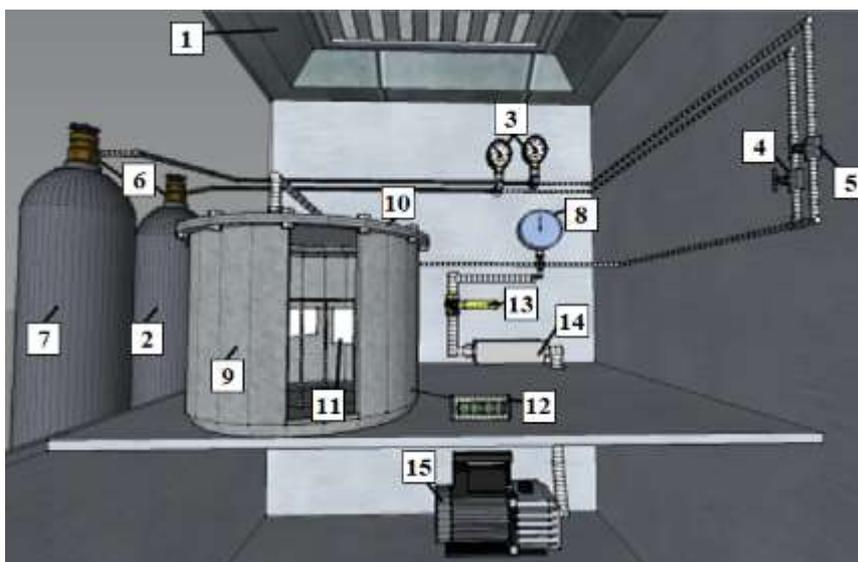


Рисунок 2.1. Схема установки химической обработки нетканого полотна:

- 1 – приточно-вытяжная вентиляция; 2 – баллон с реагентом; 3 – манометры; 4,5 – игольчатые вентили Гоффера; 6 – регулирующие мембранные вентили (редуктор); 7 – баллон с гелием; 8 – коррозионностойкий вакуумметр; 9 – реактор; 10 – крышка реактора; 11 – барабан с нетканым полотном; 12 – термостат; 13 – трехходовой кран; 14 – колонки с химическим поглотителем; 15 – вакуумный насос.

Остаточное давление при вакуумировании реактора составляло 0,01-0,02 атм. Нейтрализацию продуктов реакции и непрореагировавшего фтора проводили с помощью поглотителя химического известкового ХП-И - $\text{Ca}(\text{OH})_2$, заполняющего емкость-уловитель.

Проводили экспериментальные исследования поверхностной модификации нетканого полотна и ПЭТФ пленки (как образца сравнения) газовой смесью состава $7,5\%F_2/10,0\%O_2$ и $15\%F_2$ соответственно в течение, как правило, 30, 60, 90 и 120 мин. Площадь поверхности полимерных волокон нетканого полотна рассчитывали исходя из объемов полиэфирных волокон линейной плотности 1,7 и 0,33 текс и бикомпонентных волокон линейной плотности 0,44 текс различного диаметра, составляющих нетканое полотно в соотношении (1,7, 0,33 и бикомпонентное) $V_1:V_2:V_3=50:30:20$, соответственно. Исходя из этой пропорции и массы образца до обработки (m) рассчитывали массу каждого типа волокон (m_1, m_2, m_3), составляющего структуру волокна. Далее исходя из плотности полиэфирного волокна (ρ) определяли объем каждого типа волокон и через известные диаметры волокон D_n , равные 44-46, 18-20 и 24-26 мкм соответственно,

вычисляли площадь поверхности S_n каждого типа волокна как гипотетической единой цилиндрической нити радиусом R и длиной h_n .

За площадь поверхности образца (S) принимали сумму площадей поверхностей всех типов волокон. Расчеты проводили по следующим формулам:

$$V = \frac{m}{\rho}; \quad V = \sum V_n; \quad h_n = \frac{V_n}{\pi R_n^2}; \quad (2.1)$$

$$S = \sum S_n = \sum (\pi D_n h_n)$$

Контроль степени фторирования (C_S^F) и оксифторирования (C_S^M) (далее – степень модификации) осуществляли по изменению массы образца (гравиметрическим методом) в результате модификации с последующим контролем методом ИК-спектроскопии и элементного анализа. Обработку результатов модификации проводили по формуле:

$$C_S^M = \frac{m - m_0}{S}, \quad (2.2)$$

где: m – масса образца после модификации, кг; m_0 – масса образца до модификации, кг; S – площадь поверхности образца, м²

Для пропитки полотен использовали водную дисперсию сополимера винилиденхлорида и бутадиена ДВХБ-70с сухим остатком 32% (ГОСТ 11604-79) (далее – латекс). Регулирование степени пропитки реализовывали разбавлением латекса дистиллированной водой. Образцы выдерживали сутки в латексе, извлекали из пропиточной ванны и помещали на металлическую сетку до полного стекания избытка латекса с последующей сушкой при 60 °С до постоянной массы.

Степень пропитки полотен латексом ДВХБ-70 (C_M) рассчитывали из уравнения:

$$C_M = \frac{m_1 - m}{m} \quad (2.3)$$

где m_1 и m – масса пропитанного и исходного полотен, кг, соответственно.

Проницаемость по воде исходного и модифицированных полотен определяли согласно ГОСТ Р 52608-2006 на образцах диаметром 50 мм. Испытания проводили при перепаде давления воздуха от 0 до 300 Па и напоре

воды от 0 до 2000 Па. Для расчета проницаемости полотна и пропитанных латексом материалов по воздуху и воде использовали коэффициент проницаемости (K , м²).

Для определения водопроницаемости использовали оригинальную установку, соответствующую ГОСТ Р 52608-2006, позволяющую подвергать одиночный слой образца полотна воздействию потока воды заданного напора в направлении, перпендикулярном к плоскости полотна. Схема установки представлена на рисунке 2.2.

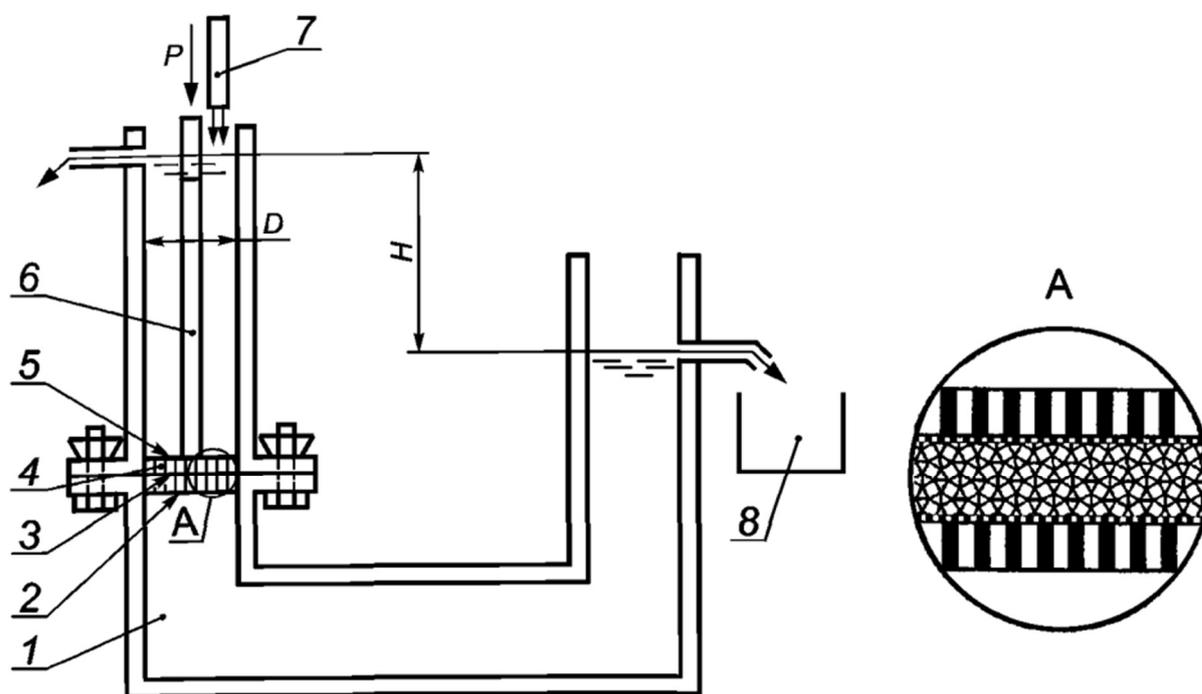


Рисунок 2.2. Схема установки для определения водопроницаемости нетканых иглопробивных материалов в направлении, перпендикулярном к плоскости полотна (ГОСТ Р 52608–2006): 1 – фильтрационная камера с внутренним диаметром D ; 2 – перфорированный диск; 3 – сетка; 4 – образец нетканого материала; 5 – перфорированный штамп; 6 – устройство для передачи давления (P) на образец; 7 – устройство для подачи воды; 8 – емкость для сбора воды; 9 – резиновые прокладки; H – значение напора

В фильтрационную камеру 1 подавали воду до максимально возможного уровня и несколько раз приподнимали штамп 5 и устройство для передачи давления бдля удаления пузырьков воздуха, затем создавали требуемое давление на образец и задавали значение напора (градиента напора).

Поддерживали заданный напор (градиент напора) воды и измеряли время, в течении которого заполняли мерный цилиндр с рекомендуемой вместимостью 1000 см³. Эту операцию выполняли не менее пяти раз. Если результаты измерений

времени отличались более чем на 10 %, число измерений увеличивали. За окончательный результат принимали среднее из пяти последних измерений значений времени, отличающихся не более чем на 5 %. Время заполнения мерного цилиндра составляло 15 с. Если это условие не соблюдалось, увеличивали вместимость мерного цилиндра. Измеряли температуру воды.

Определение воздухопроницаемости проводили на установке, принципиальная схема которой представлена на рисунке 2.3 [103]. В отличие от известных применяемых в настоящее время приборов для определения воздухопроницаемости материалов направление потока воздуха заменено на противоположное, то есть в рабочей камере прибора создается не разрежение, а повышенное давление.

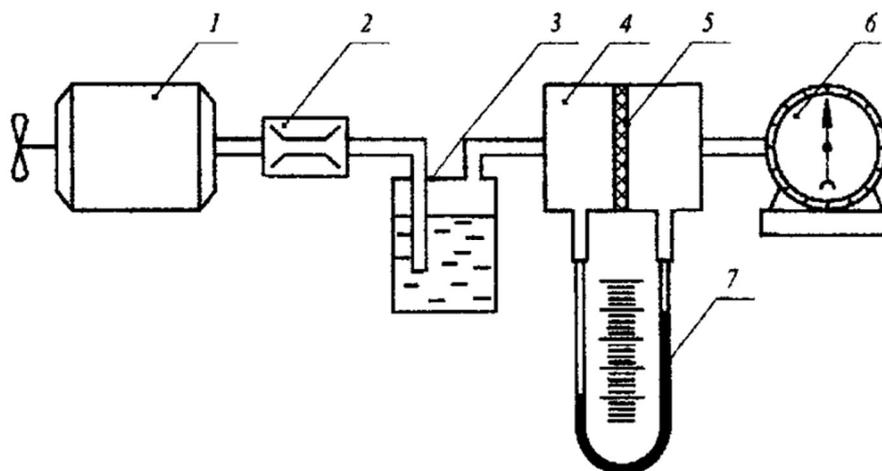


Рисунок 2.3 Принципиальная схема устройства для определения воздухопроницаемости нетканых материалов: 1 - узел, создающий перепад давления воздуха; 2 - узел, регулирующий перепад давления; 3 - увлажнитель воздуха (барботер); 4 - рабочая камера; 5 - испытуемый образец; 6 - узел измерения расхода воздуха; 7 - узел измерения перепада давления.

Воздухопроницаемость полотен определяли по ГОСТ 12.088–77 на приборе FF–12/А при нормированном градиенте давления воздуха, равном 49 Па.

Для оценки проницаемости базового полотна на основе трехкомпонентной смеси волокон и материалов, полученных методами механической и термической обработки базового полотна, по воде и воздуху использовали коэффициент проницаемости, который соответствует коэффициенту приведения линейного закона д'Арси. В случае линейной зависимости скорости фильтрации (w , м/с) от

перепада давления (ΔP , Па) коэффициент проницаемости исходного и модифицированных полотен по воздуху и воде рассчитывали из уравнения:

$$K = \frac{Q\mu d}{S\tau\Delta P} \quad (2.4)$$

где K - коэффициент проницаемости по воздуху (K) и воде (K_B), м²; Q - объем воздуха или воды, м³, которые проникают через образец с площадью S , м², ΔP - перепад давления воздуха и напора воды, Па; μ - вязкость воздуха и воды, Па×с; d - толщина полотна, м; w - скорость воздухо- и водопроницаемости, м/с; τ - время воздухо- и водопроницаемости.

Механические свойства полотен определяли согласно ГОСТ 10213.2–2002.

Сущность метода состоит в растяжении образца нетканого материала до разрыва и одновременном определении значения разрывной нагрузки и удлинения при разрыве в сухом состоянии.

Для проведения испытания применяли разрывную машину МИ-20У, обеспечивающую постоянную скорость возрастания нагрузки или постоянную скорость опускания нижнего зажима (маятникового типа); относительную погрешность показаний разрывной нагрузки $\pm 1\%$ от измеряемой величины; абсолютную погрешность показаний разрывного удлинения не более ± 1 мм; среднюю продолжительность разрыва, регулируемую от (30 ± 5) до (60 ± 15) с.

Образец заправляли в зажимы разрывной машины так, чтобы продольная ось зажимов и ось образца совпадали между собой. При заправке образца необходимо ориентироваться на предварительно размеченные линии, которые могут использоваться для контроля проскальзывания образца в зажимах. Зажимы равномерно затягивали так, чтобы исключалось проскальзывание образца в процессе испытания, но при этом не происходило его разрушения в месте закрепления (рис. 2.4).

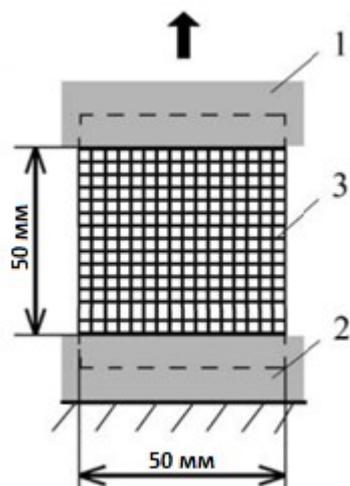


Рисунок 2.4. Испытание образцов на растяжение по методу широкой полосы
1,2 – зажимы; 3 – образец

Для расчета условного напряжения при разрыве σ_p использовали следующее уравнение

$$\sigma_p = \frac{F}{S} \quad (2.5)$$

где механическое напряжение σ_p выражается отношением воздействующей на образец силы (F , Н) к площади поперечного сечения (S , m^2).

Для определения относительного удлинения при разрыве (ϵ_p , %) использовали формулу

$$\epsilon_p = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100 \quad (2.6)$$

где ΔL - изменение длины полотна от начального размера до разрыва, мм.
 L_0 - расстояние между зажимами разрывной машины в начале эксперимента, мм.

Эффективный модуль при растяжении $E_{\text{Э}}$ (см главу 3) определяли по формуле

$$E_{\text{Э}} = \frac{\sigma_p}{\epsilon} \quad (2.7)$$

аналогичной модулю упругости сплошной среды согласно закону Гука, однако в случае применения к нетканым полотнам требует некоторой корректировки, описанной в главе 3.

Испытания на сжатие проводили в соответствии с ГОСТ Р 57632-2017 «Материалы нетканые для специальной одежды. УТЕПЛИТЕЛИ. Технические требования. Методы испытаний».

Сущность методики заключается в определении способности нетканого полотна восстанавливать первоначальную толщину после однократного или многократного воздействия сжимающей нагрузки, а также оказывать сопротивление воздействию сжимающей нагрузки.

Упругие свойства нетканых объемных материалов характеризуются следующими показателями:

- устойчивость к однократному сжатию;
- устойчивость к многократному сжатию;
- деформация сжатия.

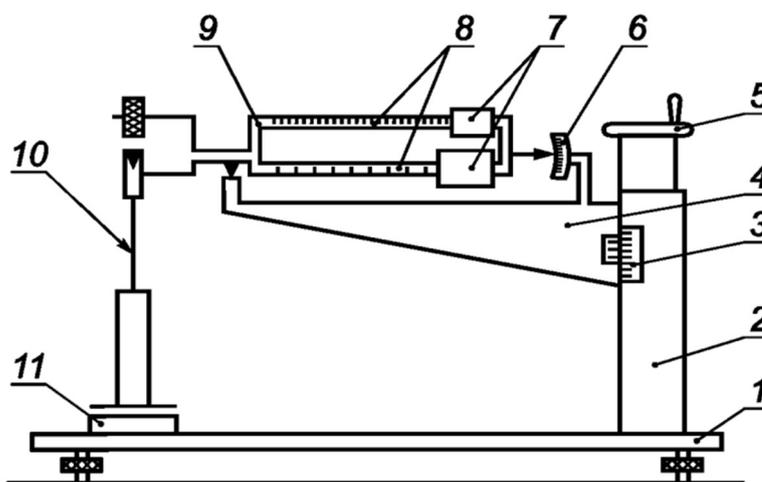


Рисунок 2.5 - Принципиальная схема прибора для исследования устойчивости к сжатию нетканых материалов:

- 1 — стол; 2 — стойка; 3 — измерительная шкала с нониусом; 4 — подвижный кронштейн; 5 — маховик; 6 — установочная шкала; 7 — передвигающиеся грузы; 8 — шкала нагрузки; 9 — коромысло; 10 — подвеска коромысла; 11 — образец нетканого материала

На столе прибора (рис.2.5) размещали образец нетканого материала, не допуская растяжения образца. Верхний груз устанавливают на отметку 50, что соответствует давлению (нагрузке) на образец, равному 50 Па. Перемещение грузов по коромыслу производили при закрытом арретире. Открывая арретир, воздействовали заданной величиной нагрузки на образец.

Определяли начальную толщину d_0 образца. При открытом арретире вращением маховика подвеску коромысла опускали до соприкосновения с образцом. Опускание коромысла продолжали до тех пор, пока стрелка коромысла не занимала нулевое положение установочной шкалы. Измерение толщины образца проводили по шкале с нониусом на стойке прибора с точностью до 0,1 мм.

Верхний груз устанавливали на нулевую отметку коромысла, нижний груз — на отметке «1000». При этом давление (нагрузка) на образец соответствовало 1000 Па (10 г/см²).

Открывали арретир, вращением маховика подвеску опускали до установления стрелки коромысла на нулевое положение и включали секундомер.

По истечении 5 мин измеряли толщину d_1 образца под нагрузкой по шкале с нониусом на стойке прибора с точностью до 0,1 мм.

Закрывали арретир. Вращая маховик, выводили подвеску из соприкосновения с образцом и включали секундомер.

По истечении 5 мин измеряли толщину d_2 образца при воздействии первоначальной нагрузки (50 Па) с точностью 0,1 мм, для чего при закрытом арретире перемещали грузы в исходное положение.

Устойчивость к сжатию нетканого материала E (%) вычисляли по формуле

$$E = \frac{d_2 - d_1}{d_2} \times 100 \quad (2.8)$$

где d_1 — толщина образца материала после 5 мин сжатия при давлении 1000 Па, мм; d_2 — толщина образца материала после цикла «сжатие-отдых», мм.

Деформацию сжатия $\varepsilon_{сж}$ вычисляют по формуле

$$\varepsilon_{сж} = \frac{d_0 - d_1}{d_0} \times 100[\%] \quad (2.9)$$

где d_0 — начальная толщина образца при давлении 50 Па, мм.

ИК спектроскопия – это метод молекулярной спектроскопии, основанный на взаимодействии молекул вещества с электромагнитным излучением в ИК области спектра [104].

Метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) (рис.2.6) предназначен для исследования сильно поглощающих или толстых образцов, в ИК-спектрах которых часто имеются сильные максимумы при исследовании методом пропускания. Нарушенное полное внутреннее отражение хорошо подходит для этих образцов, потому что интенсивность затухающей волны

спадает по экспоненте с расстоянием от поверхности, делая метод независимым от толщины образца.

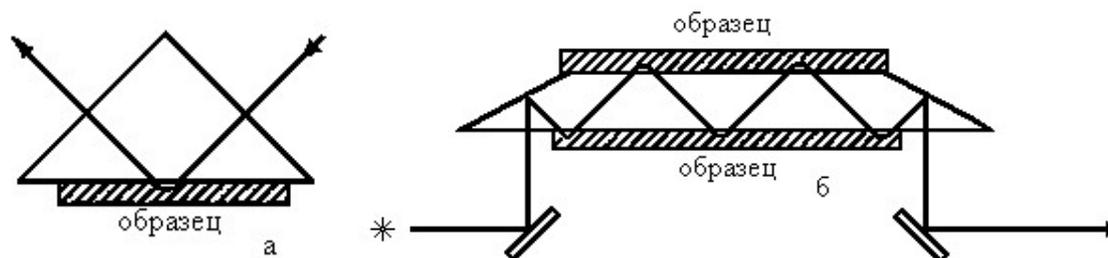


Рисунок 2.6. Принципиальные схемы приставок однократного (а) и многократного (б) внутреннего отражения.

Преимущества метода НПВО заключаются в минимальном времени подготовки образца; быстрой и простой очистке поверхности; анализе образцов в их естественных состояниях; кроме всего прочего, этот метод подходит для толстых или сильно поглощающих образцов, т.е. образцов, которые не могут быть изучены методом пропускания.

ИК Фурье-спектрометр “ФТ-801” предназначен для регистрации спектров поглощения твердых, жидких и газообразных веществ в ближней и средней ИК области с их последующей идентификацией, а также для качественного и количественного анализа смесей, содержащих несколько компонентов. Универсальная оптическая приставка НПВО предназначена для экспресс-анализа различных типов твердых и жидких образцов, в том числе полимерных пленок, волокон и пр.

Дополнительный контроль модификации материалов осуществляли посредством энерго-дисперсионного анализа (элементный ЭДС-анализ), который проводили с использованием СЭМ-микроскопа JSM 7500F (JEOL, Япония).

JSM-7500F – автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп ультравысокого разрешения, который даже при низком ускоряющем напряжении обеспечивает сверхвысокое разрешение (1,4м при 1кВ) и является инструментом для анализа наноструктурированных объектов.

В диссертации применяли метод измерения (рис. 2.7) краевого угла смачивания (θ), который образуется между каплей жидкости и поверхностью

твердой фазы. Если размер капли мал, то ее можно представить как часть сферы и профиль капли в двух измерениях, т.е. в виде круга.

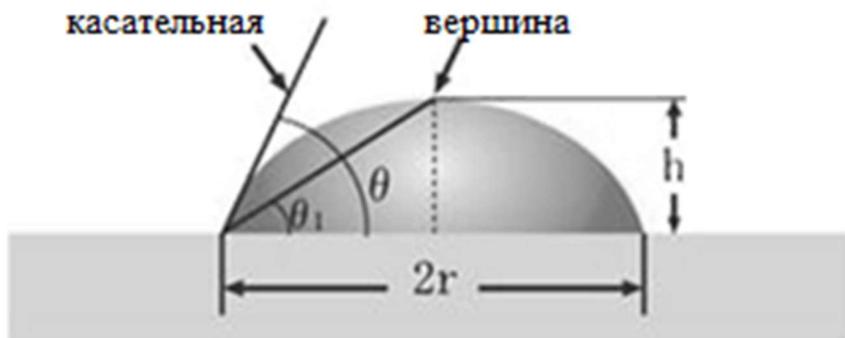


Рисунок 2.7. Схема измерения краевого угла смачивания на горизонтальной плоской поверхности

Профиль капли (рис 2.7), где h – высота капли, r – половина ширины базовой линии, определяли на установке по измерению краевого угла смачивания, который рассчитывали по уравнению:

$$\theta_1 = \tan^{-1} \times \frac{h}{r} \quad (2.10)$$

И в случае простой геометрии угол смачивания можно выразить следующим образом:

$$\theta = 2 \times \theta_1 \quad (2.11)$$

Рассчитав h и r при помощи анализа изображения, далее определяли краевой угол смачивания θ , значения поверхностной энергии (γ), ее полярной (γ_P) и дисперсионной (γ_D) составляющих с использованием известного уравнения Оуэнса и Вендта [171].

$$1 + \cos\theta = \frac{2(\gamma_D^S)^{1/2}(\gamma_D^L)^{1/2}}{\gamma^L} + \frac{2(\gamma_P^S)^{1/2}(\gamma_P^L)^{1/2}}{\gamma^L} \quad (2.12)$$

где γ_D^S , γ_P^S , γ_D^L , γ_P^L – дисперсионные и полярные составляющие свободных поверхностных энергий твердых ($_S$) и жидких ($_L$) фаз соответственно.

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ НЕТКАНЫХ ПОЛОТЕН НА ИХ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА

В третьей главе представлены результаты выполненных экспериментальных исследований, в том числе описаны составы и режимы иглопрокалывания, которые необходимы для получения полотна с коэффициентом пористости 0,92. Установлено влияние термомеханической обработки на пористую структуру, проницаемость по воздуху и воде и механические свойства модифицированных полотен. Определено соотношение между пористостью и механическими свойствами модифицированных полотен.

3.1 Термомеханическая обработка нетканых полотен

Мультифункциональные материалы получены при использовании предложенного термомеханического способа обработки базового полотна на основе трехкомпонентной смеси высокоплавких полиэфирных (ПЭТФ) волокон линейной плотности 0,33 и 1,7 текс и бикомпонентных волокон структуры ядро–оболочка линейной плотности 0,44 текс.

Использованное в работе бикомпонентное волокно имеет стержень на основе высокомолекулярного ПЭТФ и оболочку из низкомолекулярного ПЭТФ. По сравнению с температурой плавления стержня, которая находится в диапазоне 240–260 °С температура плавления оболочки 120–130 °С [105]. Стержень бикомпонентного волокна из высокоплавкого ПЭТФ препятствует уменьшению длины волокон в тепловом поле при дополнительной обработке и ограничивает усадку нетканого полотна, которая возникает при использовании полипропиленового (ПП) волокна, и обеспечивает получение высокопористого материала с системой сообщающихся пор. Кроме того, применяли нетканые иглопробивные полотна на основе двухкомпонентной смеси ПЭТФ волокон

линейной плотности 0,33 текс с бикомпонентными волокнами или ПП волокнами линейной плотности 0,33 текс.

Механическую обработку проводили на каландре специальной конструкции, при использовании которого деформационно–тепловое воздействие на базовое полотно происходит в зазоре между нагретым валом диаметром 1 м и транспортной лентой. Значительное время контакта полотна с поверхностью нагретого вала относительно большого диаметра и принудительная подача полотна транспортной лентой в зону сжатия реализуют условия для получения мультифункциональных материалов с регулируемой пористой структурой в поверхностном модифицированном слое и объеме и заданным комплексом физико-механических свойств[106].

Предложенная рецептура базового нетканого полотна и оборудование для механической обработки ограничивали усадку, которую наблюдали при обработке полотен на основе двухкомпонентной смеси ПЭТФ и традиционных легкоплавких ПП волокон, температура плавления которых меньше температуры плавления ПЭТФ волокон. В процессе механической обработки при температуре вала ниже температуры плавления ПП волокон, которая составляет 170 °С, их длина уменьшается, что является следствием возрастания подвижности сегментов макромолекул и увеличения плотности упаковки сегментов со снижением объема волокон при нагревании. При таком температурном режиме обработки зацепление ПП волокон между собой и с ПЭТФ волокнами приводит к уменьшению расстояния между различными волокнами и усадке полотен, которая снижает пористость и уменьшает проницаемость обработанных материалов.

Соотношение содержания в составе базового полотна высокоплавких ПЭТФ волокон линейной плотности 0,33 и 1,7 текс и бикомпонентных волокон линейной плотности 0,44 текс составляло 25:55:20, соответственно. Волокнистый холст получали механическим способом формирования, упрочнение холста с изготовлением полотен выполняли при плотности основного прокалывания 180 см⁻² (действие игл с одной стороны полотна). Для сравнения использовали базовое полотно и полотна на основе двухкомпонентной смеси с

бикомпонентными и ПП волокнами поверхностной плотностью 0,20–0,25 кг/м², толщиной (2,0–2,2) 10⁻³ м и объемной плотностью 90–110 кг/м³.

По сравнению с базовым полотном мультифункциональные материалы отличаются более высоким сопротивлением растяжению, которое зависит от режимов механической обработки. В диссертации исследовали влияние режимов механической обработки на формирование пористой структуры материалов, которую оценивали по диаметру условных капилляров.

Микрофотографии поперечного среза исходного полотна и модифицированного полотна, полученного при максимальной температуре вала 210 °С и минимальной скорости обработки 1,5 м/мин, представлены на рисунке 3.1. Стрелками отмечены участки, где полиэфирные волокна с линейными плотностями 0,33 и 1,7 текс и бикомпонентные волокна с линейной плотностью 0,44 текс в результате иглопрокалывания группируются в пучки - «блоки».

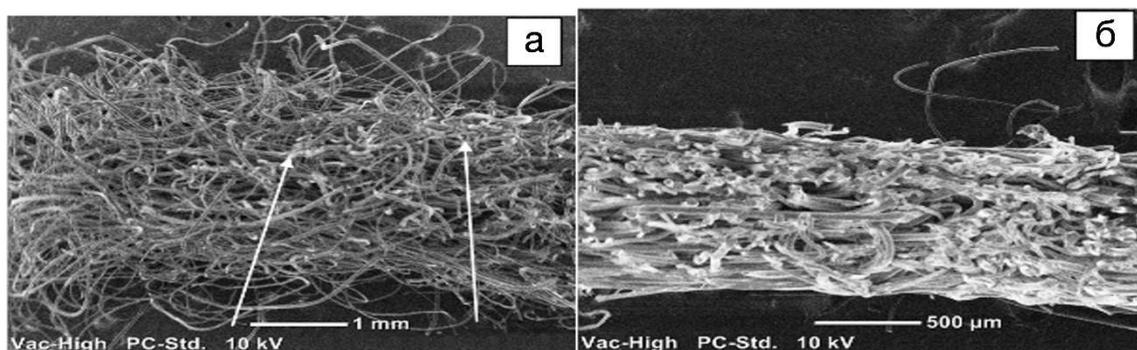


Рисунок 3.1. Микрофотографии поперечного среза исходного полотна (а) и термомеханически обработанного полотна, полученного при температуре вала 210°С и скорости обработки 1,5 м/мин (б) (стрелками показаны «блоки» волокон различного диаметра)

Характеристикой пористой структуры волокнистых материалов, определяющей процессы тепло- и массопереноса, является соотношение между сообщающимися и изолированными порами (рисунок 3.2). Для нетканых иглопробивных полотен все поры являются сообщающимися. В процессе механической обработки изолированные поры образуются при сплавлении бикомпонентных волокон между собой и с ПЭТФ волокнами, что отражено на пространственной модели (рисунок 3.2).

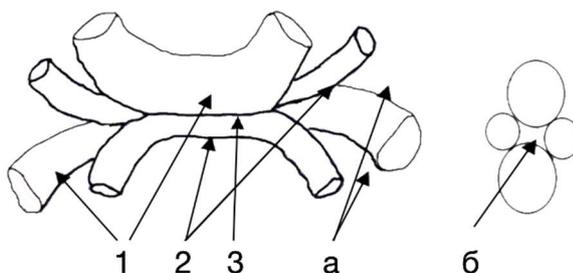


Рисунок 3.2. Сообщающиеся (а) и изолированные (б) поры:
1 – бикомпонентные волокна; 2 – ПЭТФ волокна; 3 – места сплавления ПЭТФ и бикомпонентных волокон

Формирование сообщающихся и изолированных пор в процессе механической обработки базового полотна устанавливали по отношению объема сообщающихся пор к общему объему пор обработанных материалов (V_{II}/V_0). Объем сообщающихся пор обработанных материалов определяли по разности между объемом образца и объемом вытесненного образцом 5% раствора этилового спирта в воде (уравнение 3.2а). Использование раствора спирта увеличивает в процессе эксперимента скорость вытеснения воздуха из пор и заполнения жидкостью сообщающихся пор. Общий объем пор обработанных материалов рассчитывали по уравнению 3.2б:

$$V_{II} = V - V_B \quad (3.1a)$$

$$V_0 = V - \frac{m}{\rho_B} \quad (3.1б)$$

где V_{II} – объем сообщающихся пор, м³; V_B – объем раствора, вытесненного образцом, м³; V_0 – общий объем пор, м³; V – объем образца полотна или обработанного материала, м³; m – масса образца полотна или обработанного материала, кг; ρ_B – плотность волокон, кг/м³.

Практическое значение имеет определение влияния режимов механической обработки на соотношение между изолированными и сообщающимися порами материалов, что отражается зависимостями отношения между объемом сообщающихся пор и общим объемом пор от объемной плотности обработанных материалов, которая зависит от температуры вала и скорости обработки (рисунок 3.3). Также на рисунке 3.3 представлены аналогичные зависимости для

обработанных материалов на основе полотен из ПЭТФ волокон линейной плотности 0,33 текс и бикомпонентных и ПП волокон.

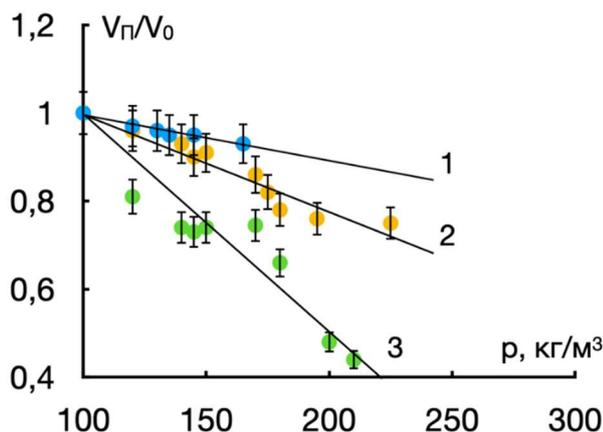


Рисунок 3.3. Зависимости V_p/V_0 от плотности термомеханически обработанных полотен на основе трёхкомпонентной смеси (1), смеси ПЭТФ волокон диаметром 20 мкм и БК волокон (2) и смеси ПЭТФ и ПП волокон диаметром 20 мкм (3)

Увеличение объемной плотности обработанных материалов различного состава сопровождается снижением объема сообщающихся пор. Влияние объемной плотности обработанных материалов на уменьшение объема сообщающихся пор зависит от состава полотен (рисунок 3.3). При термомеханической обработке полотна на основе трехкомпонентной смеси волокон получено модифицированное полотно с максимальной плотностью 170 кг/м³, у которого по сравнению с исходным полотном доля сообщающихся пор практически не изменяется (рисунок 3.3, зависимость 1). При этой плотности для полотна на основе смеси бикомпонентных и ПЭТФ волокон диаметром 20 мкм доля сообщающихся пор уменьшается на 20 %, а для полотна на основе смеси ПЭТФ и ПП диаметром 20 мкм – на 40 % (рисунок 3.3, зависимости 2 и 3)..

Анализ структуры нетканых иглопробивных полотен на основе двухкомпонентных смесей различного состава [105] показывает, что при механической обработке замкнутые поры образуются при сплавлении волокон в пучках, которые формируются в процессе прокалывания при захвате волокон зазубринами игл. В пространстве между пучками волокна расположены на значительном расстоянии друг от друга, и в процессе деформационно-теплового воздействия на полотна изолированные поры между пучками не образуются. В то же время состав волокон в пучках и структура пучков зависят от линейной

плотности волокон, которая влияет на вероятность захвата волокон зазубринами игл в процессе прокалывания. Кроме того, в процессе механической обработки изолированные поры могут формироваться не только при температуре вала выше температуры плавления ПП или оболочки бicomпонентных волокон, но и при температуре на 30-40 °С ниже соответствующей температуры плавления [107-110].

При прокалывании полотен на основе ПЭТФ и ПП волокон линейной плотности 0,33 текс зазубрины игл захватывают все волокна, что определяется близкими показателями диаметра ПЭТФ и ПП волокон, соответственно 20 и 18 мкм. В пучках ПЭТФ и ПП волокна ориентированы перпендикулярно поверхности полотна и имеют значительную площадь контакта между собой. При температуре вала меньше температуры плавления ПП волокон изолированные поры образуются между волокнами в пучках, что является следствием перехода ПП в вязкотекучее состояние и сплавления ПП волокон между собой и с ПЭТФ волокнами при вдавливании волокон в процессе сжатия полотна в зазоре между нагретым валом и транспортерной лентой. При температуре вала выше температуры плавления ПП волокон вязкость расплава ПП уменьшается. При таких режимах обработки, которые приводят к возрастанию объемной плотности, следствием сплавления волокон является образование замкнутых пор между ними (рисунок 3.2), что отражается значительным снижением объема сообщающихся пор (рисунок 3.3, зависимость 3).

В процессе прокалывания полотна на основе смеси ПЭТФ волокон линейной плотности 0,33 текс и бicomпонентных волокон линейной плотности 0,44 текс с диаметрами 20 и 25 мкм соответственно, эти волокна в равной степени захватываются зазубринами игл и входят в состав пучков, которые состоят из нескольких волокон, ориентированных перпендикулярно поверхности полотна. По сравнению с использованием ПП волокон, которые полностью расплавляются при температуре 170 °С, при использовании бicomпонентных волокон плавится только внешняя оболочка из низкомолекулярного ПЭТФ. Небольшое количество расплава оболочки бicomпонентных волокон не приводит к изоляции пучков.

Поэтому в пучках изолированные поры образуются только при сплавлении ориентированных бикомпонентных волокон между собой и с ПЭТФ волокнами (рисунок 3.2б).

Относительно небольшое снижение объема сообщающихся пор материалов (рисунок 3.3), полученных при различных режимах механической обработки базового полотна, определяется влиянием волокон линейной плотности 1,7 текс на формирование структуры базового полотна. ПЭТФ волокна линейной плотности 1,7 текс не захватываются зазубринами игл и снижают подвижность ПЭТФ и бикомпонентных волокон, которые переплетены с ними, и не могут протаскиваться иглами из поверхностного слоя в объем полотна. В таких условиях прокалывания пучки не образуются, и на механическую обработку поступает полотно с высокой ориентацией волокон параллельно поверхности полотна.

Введение в состав базового полотна ПЭТФ волокон линейной плотности 1,7 текс приводит к небольшой объемной плотности, составляющей 100 кг/м^3 , и низкой теплопроводности. В процессе механической обработки полотно не сжимается, и оболочка бикомпонентных волокон не нагревается до температуры плавления низкомолекулярного ПЭТФ, равной $130 \text{ }^\circ\text{C}$. Малое количество высоковязкого расплава не обеспечивает сплавление волокон, что по сравнению с обработанными материалами, в составе которых используются ПП и бикомпонентные волокна, отражается сохранением объема сообщающихся пор (рисунок 3.3).

Таким образом, показана возможность получения волокнистых нетканых материалов с регулируемым объемом сообщающихся и изолированных пор путем варьирования состава полотен и использования низкоплавких волокон различной химической природы. Объем сообщающихся и изолированных пор является крайне важным показателем, который определяет процессы тепло- и массопереноса в нетканом полотне. Целенаправленное регулирование этой характеристики необходимо для получения теплоизолирующих и фильтрующих изделий с оптимальными свойствами.

3.2 Формирование структуры экспериментальных образцов нетканых иглопробивных материалов и ее влияние на физико-механические свойства

3.2.1 Влияние воздействия тепла и влаги на пористую структуру экспериментальных образцов нетканых иглопробивных материалов

Процессы тепло- и массопереноса зависят от пористой структуры обработанных материалов, параметры оценки которой определяются выбором модели пористости [111-117]. Для описания пористой структуры базового полотна и обработанных материалов обосновано применение капиллярной модели, согласно которой полотно и материалы представлены как «связка» условных капилляров различного диаметра [111]. Упрощение реальной пористой структуры полотна и материалов создает возможность использования для оценки размеров пор таких параметров, как распределение диаметра условных капилляров по размерам и средний диаметр условных капилляров.

Исходя из общих представлений о формировании пористой структуры нетканых полотен, полученных из волокон линейной плотности 0,33 текс, можно утверждать, что введение волокон линейной плотности 1,7 текс обеспечивает получение полотен с увеличенным объемом пор и формирование простого по форме пористого пространства, которое образуется между прямыми волокнами линейной плотности 1,7 текс (рисунок 3.4). Формирование такой пористой структуры должно приводить к значительной проницаемости газов и жидкостей, а также высоким тепло- и звукоизоляционным свойствам. Однако, волокна относительно большого диаметра увеличивают сопротивление течению потока жидкости или газа, которое в значительной степени возрастает при обтекании потоком волокон большого диаметра, ориентированных в направлении плоскости полотна

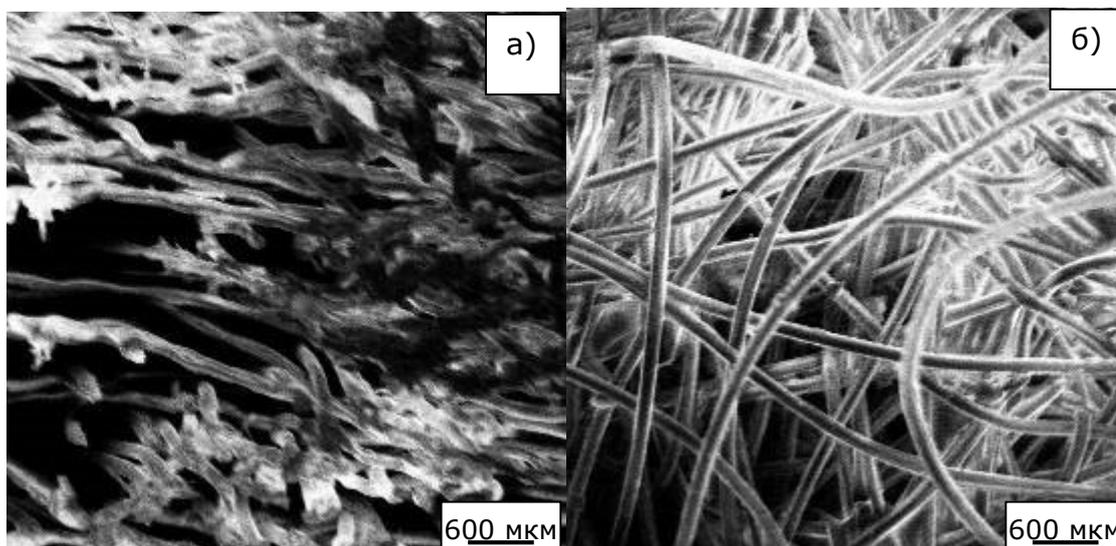


Рисунок 3.4. Пористая структура материалов, полученных при температуре вала 170 °С до (а) и после (б) выдержки в горячей воде (снимки выполнены на электронном микроскопе JeolJSM 7500F, Япония)

В качестве объектов исследования использовали образцы базового полотна и обработанных материалов до и после выдержки в воде при температуре 80-90 °С в течение 2 ч с трансформацией структуры обработанных материалов из неравновесного состояния в равновесное, которое достигается в результате длительного воздействия факторов окружающей среды. Материалы получали при скорости механической обработки 2 м/мин и температуре вала 130, 170 и 210 °С. При таких режимах механической обработки достигается различная степень прогрева полотна по толщине, что влияет на кристаллизацию волокнообразующего полимера и процессы релаксации пористой структуры как после выхода материала из зоны деформационно-теплого воздействия, так и при выдержке в горячей воде. Кроме того, режимы обработки влияют на прочность связей в местах сплавления бикомпонентных волокон между собой и с ПЭТФ волокнами различной линейной плотности, определяющих подвижность волокон в тепловом поле и переход структуры полотна и обработанных материалов из неравновесного в равновесное состояние, что на практике определяет изменение структуры и свойств материалов в процессе эксплуатации.

Диаметр условных капилляров по высоте расположение образцов в пачке относительно уровня дистиллированной воды определяли по формуле [118]:

$$D_k = \frac{K_K}{2h_i} \quad (3.2)$$

D_k -диаметр условных капилляров, м; K_K - расчетная константа, зависящая от химической природы жидкости, при использовании дистиллированной воды $K_K=2,65 \times 10^{-6}$, м²; h_i - расстояние от поверхности воды до верхнего края i -го образца в пачке, м.

Площадь сечения капилляров i -го образца в пачке относительно уровня дистиллированной воды рассчитывали из уравнения [118]:

$$S_i = \frac{m_i - m_{i+1}}{h_i \rho_B} \quad (3.3)$$

m_i - масса жидкости в образце, кг; m_{i+1} - масса жидкости в следующем относительно уровня воды образце в пачке, кг; ρ_B - плотность жидкости, кг/м³.

Долю капилляров определенного диаметра от их общего количества по высоте расположения образца в пачке относительно уровня воды рассчитывали из уравнения [118]:

$$N = \frac{S_i}{\sum_1^n S_i} \times 100 \quad (3.4)$$

N - доля капилляров определенного диаметра от общего количества капилляров, %

Средний диаметр условных капилляров рассчитывали по формуле [118]:

$$D_S = \frac{\sum_1^n N_i D_i}{\sum_1 N_i} \quad (3.5)$$

D_S - средний диаметр условного капилляра, м; N_i - доля капилляров диаметром D_i от общего количества капилляров.

Зависимости распределения диаметра условных капилляров по размерам обработанных материалов до и после выдержки в воде при температуре 80-90 °С в течение 2 ч представлены на рисунке 3.5.

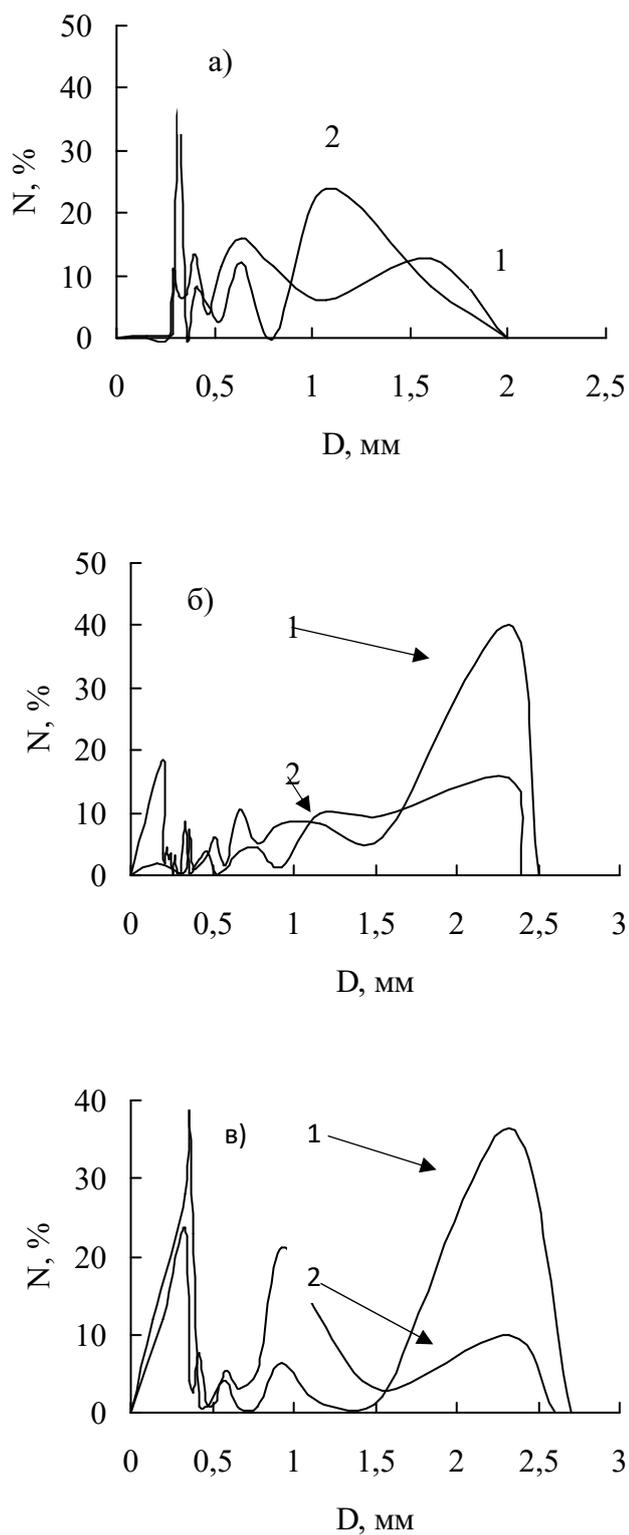


Рисунок 3.5. Распределение диаметра условных капилляров по размерам в обработанных материалах, полученных при температуре вала 130 (а), 170 (б) и 210 (в) °С и скорости обработки 2 м/мин до (1) и после выдержки в горячей воде (2)

Материал, полученный при скорости обработки 2 м/мин и температуре вала 130 °С, имеет равномерное распределение диаметра условных капилляров по размерам в диапазоне от 0,25 до 1,7 мм (рисунок 3.5а, зависимость 1). При

увеличении температуры вала до 170 и 210 °С возрастает количество условных капилляров диаметром больше 1,5 мм и меньше 0,5 мм, что особенно выражено для материала, полученного при температуре вала 210 °С. При температуре вала 170 и 210 °С практически полностью отсутствуют условные капилляры диаметром от 0,5 до 1,5 мм (рисунок 3.5 б, в, зависимости 1).

Выдержка в воде при температуре 80-90 °С в течение 2 ч материалов, полученных при температуре вала 130, 170 и 210 °С, снижает количество условных капилляров диаметром больше 1,5 мм и увеличивает число условных капилляров диаметром меньше 0,5 мм. Количество условных капилляров диаметром меньше 0,5 мм зависит от температуры вала (рисунок 3.5а, б, зависимости 2).

Для материала, полученного при температуре вала 130 °С, после выдержки в горячей воде сохраняется равномерное распределение диаметра условных капилляров по размерам, однако наблюдается сужение диапазона значений диаметра условных капилляров. Наблюдается уменьшение числа условных капилляров диаметром от 1,5 до 2,0 мм и возрастание количества условных капилляров диаметром от 0,8 до 1,5 мм. Кроме того, после выдержки материала в горячей воде формируются условные капилляры диаметром 0,25-0,35 мм, количество которых достигает 40% от общего числа условных капилляров (рисунок 3.5а, зависимость 2).

После выдержки в горячей воде материала, полученного при температуре вала 170 °С, также уменьшается количество условных капилляров диаметром 1,5-2,5 мм. По сравнению с материалом до выдержки в горячей воде после выдержки наблюдается равномерное распределение диаметра условных капилляров по размерам с некоторым возрастанием числа условных капилляров диаметром 0,1 мм, содержание которых составляет 20% от общего числа условных капилляров (рисунок 3.5б, зависимость 2).

Как и для материалов, полученных при температуре вала 130 и 170 °С, выдержка в горячей воде материала, полученного при температуре вала 210 °С, приводит к уменьшению количества условных капилляров диаметром от 1,7 до

2,7 мм. Однако по сравнению с другими материалами после выдержки в горячей воде этот материал имеет условные капилляры диаметром в диапазоне 0,1-0,4 мм, 0,7-1,3 мм и 1,8-2,0 мм (рисунок 3.5в, зависимость 2).

После выдержки в воде при температуре 80-90 °С в течение 2 ч для материалов, полученных при варьировании температуры вала и скорости обработки, уменьшается число условных капилляров диаметром от 1,5 до 2,5 мм. Поэтому полученные экспериментальные результаты (рисунок 3.5) подтверждают сделанное выше предположение, что процессы релаксации структуры обработанных материалов при выдержке в горячей воде являются следствием перехода волокон из неравновесного в равновесное состояние на участках поверхностного модифицированного слоя с меньшей плотностью упаковки волокон, в которых расположены условные капилляры большего диаметра.

Можно заключить, что технологическое и эксплуатационное воздействия на мультифункциональные материалы тепла и влаги приводят к изменению пористой структуры обработанных материалов. В процессе релаксации структуры обработанных материалов изменяется расстояние между волокнами, которое оценивали по распределению диаметра условных капилляров по размерам. В процессе обработки значительно уменьшается количество условных капилляров диаметром больше 1,5 мм.

В меньшей степени выдержка в горячей воде влияет на средний диаметр условных капилляров, рассчитанный из уравнения 3.4, который в результате процесса релаксации изменяется с 1,0-1,2 мм для материалов до выдержки в горячей воде до 0,8-1,0 мм после выдержки. Такой результат свидетельствует о том, что процесс релаксации пористой структуры обработанных материалов протекает без изменения их объема. Постоянный объем материалов после выдержки в горячей воде является следствием ограниченной подвижности волокон, расположенных между сплавленными волокнами.

В то же время полученные результаты показывают, что изменение пористой структуры материалов после выдержки в горячей воде является регулируемым процессом и зависит от пористой структуры, формируемой при механической

обработке. Поэтому термообработка при заданной температуре позволяет получить материалы с повышенной устойчивостью к действию климатических и технологических факторов при регулируемом снижении размера пор, что имеет практическое значение при эксплуатации на открытом воздухе фильтрующих, тепло- и звукоизоляционных материалов.

3.2.2 Проницаемость экспериментальных образцов нетканых иглопробивных материалов

Для базового полотна и обработанных материалов получали зависимости $w-\Delta P$, при проведении эксперимента перепад давления воздуха изменяли от 0 до 300 Па, воды – от 0 до 2000 Па. Для базового полотна зависимость $w-\Delta P$ сохраняла линейный вид при перепаде давления воздуха менее 60 Па, а для материалов, полученных механической обработкой, – менее 140 Па. Для материалов, обработанных термическим методом, отклонение экспериментальных результатов от линейной зависимости $w-\Delta P$ происходит при перепаде давления воздуха более 80 Па. Установленный критический перепад давления, меньше которого зависимость $w-\Delta P$ имеет линейный вид, определяется режимами обработки. При фильтрации воды через полотно и материалы, полученные при использовании механической и термической обработки, зависимости $w-\Delta P$ имели линейный вид до перепада давления 2000 Па.

Линейный вид зависимостей $w-\Delta P$ для базового полотна и обработанных материалов определяет правомерность применения уравнения 3.6 для расчета коэффициента проницаемости с введением допущения, что перепад давления воздуха должен быть меньше установленных выше значений критического перепада давления. Отклонение экспериментальных результатов от линейной зависимости $w-\Delta P$ является следствием изменения режима течения воздуха в порах базового полотна и обработанных материалов при перепаде давления больше критической величины или переходу от ламинарного режима течения

воздуха к турбулентному режиму. При турбулентном режиме скорость течения зависит от инерционных потерь потока и подчиняется закону, который отличается от линейного закона д'Арси [119-120].

Зависимости K и K_B от режимов термомеханической обработки и термической обработки продувом представлены на рисунках 3.6-3.9. Для механической обработки получены зависимости K по воздуху и воде от скорости обработки, которая определяет время деформационно–теплового воздействия на полотно в зазоре между нагретым валом и транспортерной лентой (рисунки 3.6, 3.7). Для оценки влияния режимов термической обработки на проницаемость материалов использовали зависимости K по воздуху и воде от времени продува полотна воздухом определенной температуры (рисунки 3.8, 3.9).

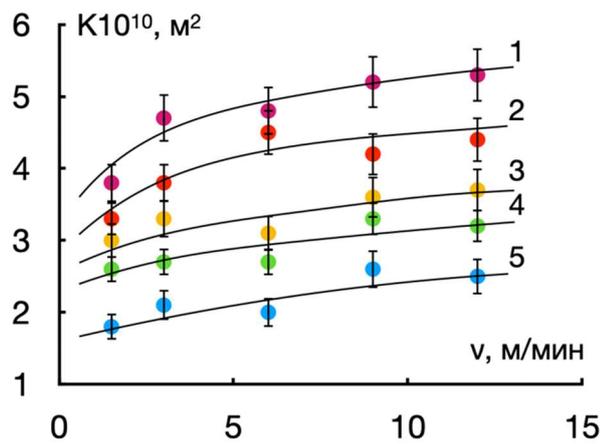


Рисунок 3.6. Зависимости K от скорости обработки полотна из трёхкомпонентной смеси волокон при температуре вала 130 (1), 150 (2), 170 (3), 190 (4) и 210 (5) °C

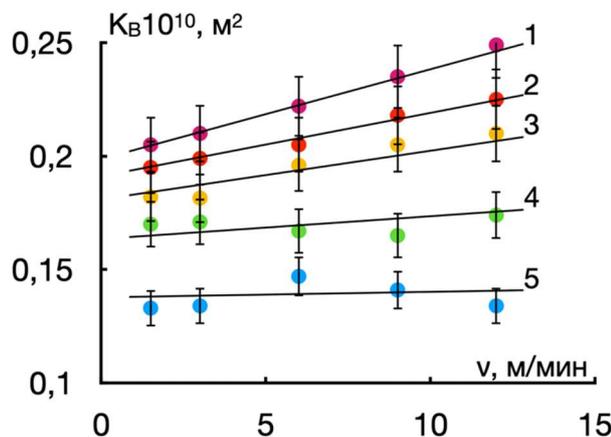


Рисунок 3.7. Зависимости K_B от скорости обработки полотна из трёхкомпонентной смеси волокон при температуре вала 130 (1), 150 (2), 170 (3), 190 (4) и 210 (5) °C

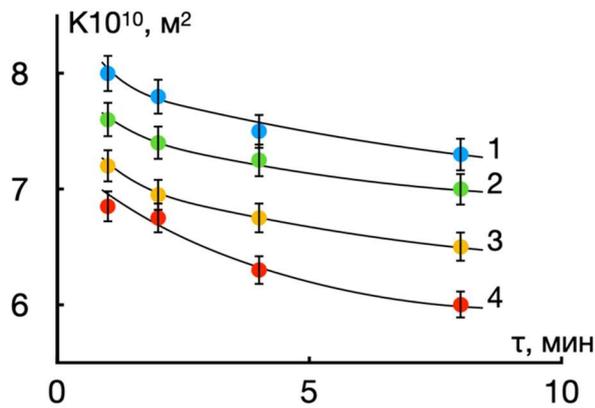


Рисунок 3.8. Зависимости K от продолжительности продува исходного полотна воздухом при температуре 180 (1), 190 (2), 200 (3) и 210 (4) °C

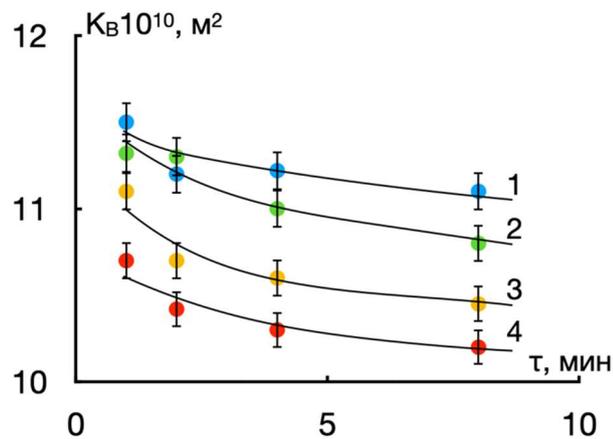


Рисунок 3.9. Зависимости K_B от продолжительности продува исходного полотна воздухом при температуре 180 (1), 190 (2), 200 (3) и 210 (4) °C

Вид обработки базового полотна и фазовое состояние фильтруемой среды влияют на K по воздуху и воде. Так, увеличение времени продува с 1 до 8 мин приводит к 5-10% уменьшению K по воздуху и воде (рисунки 3.8, 3.9). При уменьшении скорости механической обработки с 12 до 1,5 м/мин K_B по воде снижается на 30% при температуре вала 130, 150 и 170 °C (рисунок 3.7, зависимости 1-3) и остается постоянным при температуре вала 190 и 210 °C (рисунок 3.7, зависимости 4 и 5). Уменьшение скорости обработки с 12 до 1,5 м/мин на 10-15% снижает K по воздуху материалов, полученных при различной температуре вала (рисунок 3.6).

Исходя из представленной ранее (рисунок 3.1а) структуры базового полотна можно предположить, что перенос воздуха в базовом полотне происходит в равной степени в «блоках» и в пространстве между ними, а воды, преимущественно, в пространстве между «блоками», где плотность упаковки

волокон снижается. Уменьшение K_B по воде при уменьшении скорости обработки и температура вала 130, 150, 170 °С отражает то, что в процессе механической обработки происходит не только уплотнение «блоков», которые представляют ориентированные параллельно поверхности полотна формирования волокон линейной плотности 1,7 текс, переплетенные волокнами меньшей линейной плотности, но и волокон между «блоками» (рисунок 3.7, зависимости 1-3). В то же время при уплотнении волокон между «блоками», которое происходит в процессе механической обработки, остается достаточное поровое пространство для переноса воздуха, поэтому по сравнению с фильтрацией воды уменьшение скорости механической обработки в меньшей степени влияет на коэффициент проницаемости при фильтрации воздуха. Постоянный K_B по воде материалов, полученных при уменьшении скорости обработки с 12 до 1,5 м/мин и температуре вала 190 и 210°С (рисунок 3.7, зависимости 4 и 5) является следствием предельного уплотнения «блоков» и волокон в пространстве между ними, которое происходит при максимальной скорости обработки, равной 12 м/мин, и ее снижение уже не изменяет структуру материалов.

При термической обработке плотность упаковки и ориентация волокон, которые формируются в процессе прокалывания, остаются без изменения, что отражается относительно небольшим, порядка 10%, снижением K по воздуху и воде материалов, обработанных при температуре воздуха 180 и 210°С (рисунки 3.8 и 3.9). Повышение температуры воздуха, которая по сравнению со временем продува в большей степени влияет на K по воздуху и воде, приводит к возрастанию кристалличности волокнообразующего полимера и жесткости волокон после охлаждения [126-127], в результате чего волокна выходят из зацепления друг с другом. Изменение положения волокон при сохранении ориентации и плотности упаковки уменьшает пространство между ними, что отражается определенным снижением коэффициента проницаемости воздуха и воды (рисунки 3.8, 3.9).

Практическое значение имеет моделирование влияния структуры материалов, полученных при использовании механического способа обработки,

на коэффициенты проницаемости воздуха и воды. Ранее получена модель, в которой установлена связь между коэффициентами проницаемости воздуха и воды и комплексным параметром, представляющим обратную величину произведения плотности упаковки волокон и поверхностной плотности иглопробивных полотен и материалов, полученных различными способами обработки полотен на основе ПЭТФ волокон линейной плотности 0,33 текс и бикомпонентных волокон линейной плотности 0,44 текс [124-125]. Модель имеет вид уравнения:

$$K_i = K_K \frac{1}{E_f \rho_{\Pi}} \quad (3.7)$$

где K_i – коэффициент проницаемости по воздуху или воде, м^2 ; E_f – плотность упаковки волокон, равная отношению объемной плотности полотна и обработанных материалов к плотности ПЭТФ волокон, равной 1300 кг/м^3 ; ρ_{Π} – поверхностная плотность полотна и обработанных материалов, кг/м^2 ; K_K – коэффициент размерности, кг .

Зависимости K по воздуху и воде от обратной величины предложенного комплексного параметра представлены на рисунке 3.10.

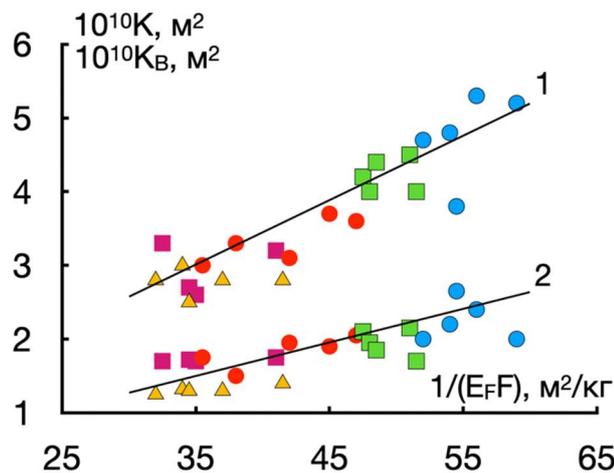


Рисунок 3.10. Зависимости K (1) и K_B (2) от $(E_f F)^{-1}$ модифицированных полотен, полученных при температуре вала 130 (●), 150 (■), 170 (●), 190 (■) и 210 (▲) °C

Зависимости K по воздуху и воде от обратной величины предложенного комплексного параметра материалов, полученных при использовании механического способа обработки базового полотна, описываются уравнениями типа 3.7. При фильтрации воздуха K_K равен $0,087 \times 10^{-10}$ и воды - $0,0047 \times 10^{-10} \text{ кг}$. Полученные результаты расширили возможности применения разработанной

модели для прогнозирования К по воздуху и воде обработанных материалов на основе базового полотна из волокон различной линейной плотности [128–129].

Таким образом, получены multifunctionальные материалы из волокон различной линейной плотности с высокой проницаемостью по воздуху и воде, которая в 2–4 раза превышает проницаемость обработанных материалов на основе двухкомпонентной смеси ПЭТФ волокон линейной плотности 0,33 текс и бикомпонентных волокон линейной плотности 0,44 текс при примерном равенстве механических характеристик.

3.3 Влияние технологии обработки на механические свойства при растяжении экспериментальных образцов нетканых иглопробивных материалов

Механические свойства при растяжении материалов включают деформационные и прочностные характеристики. Эффективный модуль ($E_{\text{Э}}$) исходного и модифицированных термомеханической обработкой полотен определяли из зависимостей условного напряжения (σ_p , МПа) от относительного удлинения (ε , %)(рисунок 3.11).

Эффективный модуль для нетканых полотен отличается от модуля упругости традиционных полимерных материалов тем, что на начальной стадии растяжения учитываются взаимодействия волокон друг с другом за счет их спутывания и сил трения при отсутствии упругой деформации.

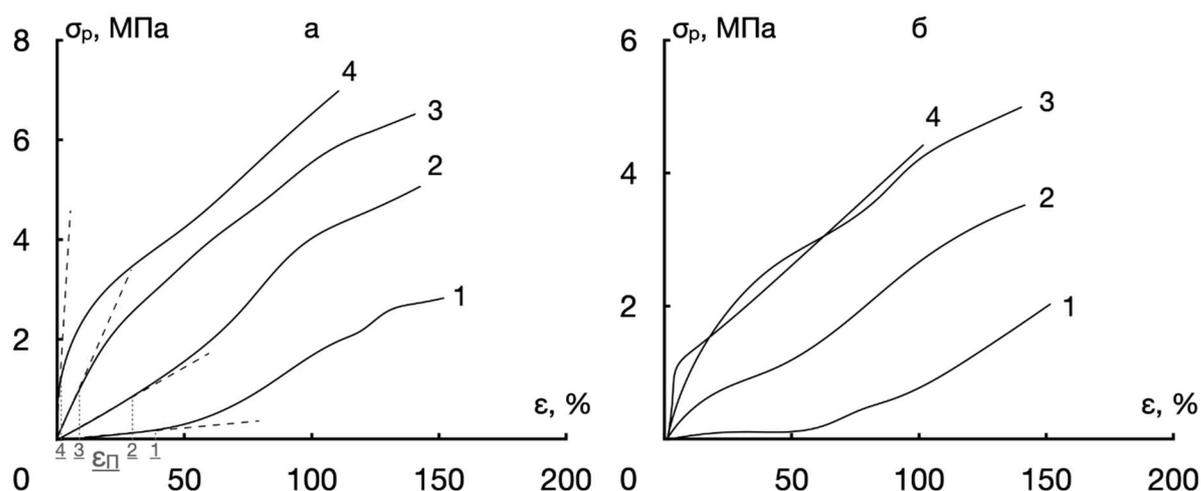


Рисунок 3.11. Зависимости σ от ε исходного (1) и модифицированных полотен, полученных при скорости обработки 1,5 м/мин и температуре вала 150 (2), 190 (3) и 210 (4) °С, в поперечном (а) и продольном (б) направлениях (пунктирной линией показаны участки деформационных зависимостей, отражающих первую стадию растяжения полотен) (на рис.9а показан способ определения параметра $\varepsilon_{п}$)

Растяжение нетканого полотна на основе трехкомпонентной смеси волокон различной линейной плотности в продольном и поперечном направлениях происходит в две стадии. Начальные участки характеризуются линейной зависимостью (пунктирные линии, рисунок 3.11а), ограниченной справа значением относительного удлинения $\varepsilon_{п}$. Двухстадийное растяжение является характерным для процесса деформации нетканых иглопробивных полотен,

изготовленных из волокон линейной плотности 0,33 текс и полученных при варьировании режимов прокалывания [130-134].

Для нетканых полотен из волокон линейной плотности 0,33 текс и нетканого полотна на основе трехкомпонентной смеси волокон первая стадия растяжения развивается при относительно небольшом увеличении напряжения, в то время как реализация второй стадии растяжения требует существенного возрастания напряжения (рисунок 3.11). В то же время согласно литературным данным [135] для нетканых полотен, изготовленных из волокон линейной плотности 1,7 текс, процесс растяжения происходит практически в одну стадию с неявно выраженной второй стадией процесса.

Для объяснения двухстадийного растяжения нетканых иглопробивных полотен, изготовленных из волокон линейной плотности 0,33 текс, предложена структурная модель. Согласно модели иглопробивные полотна данного состава рассматриваются как объемная сетка, узлами которой являются сформированные в процессе прокалывания пучки этих волокон. Часть волокон входит в состав пучков и соединяет их между собой, образуя условную сетку. Такие волокна несут на себе механическую нагрузку и являются активными волокнами [136-137]. Часть волокон не входит в состав пучков и не несет механическую нагрузку (пассивные волокна). Связи между волокнами в межпучковом пространстве существенно слабее связей между волокнами в пучках, что определяется разной площадью контакта между волокнами в пучках и между пучками.

На основе предложенной модели структуры нетканых полотен дано объяснение двухстадийного растяжения полотен на основе волокон линейной плотности 0,33 текс, механизм растяжения полотен из волокон другой линейной плотности не исследован. На первой стадии нагрузка распределяется на активные волокна между пучками, прочность связи между которыми существенно меньше прочности связи между волокнами в пучках. Поэтому удлинение первой стадии растяжения нетканого полотна является следствием переориентации активных волокон в направлении действия нагрузки. После переориентации волокон между пучками нагрузка перераспределяется на волокна в пучках, и растяжение

определяется отношением между прочностью волокон и прочностью связей между волокнами в пучках.

При прочности связей между волокнами в пучках больше прочности волокон удлинение на второй стадии растяжения и разрушение полотна определяется деформацией и разрывом единичного волокна. В случае, если прочность связей между волокнами в пучках меньше прочности волокна, удлинение второй стадии растяжения происходит за счет выскользывания волокон из пучка и разрушение полотна реализуется без разрыва единичного волокна.

Предложенная модель создает основу для объяснения одностадийного растяжения нетканых полотен, которое является характерным только для полотен, изготовленных из волокон линейной плотности более 1,7 текс, для полотен линейной плотностью меньше 1,7 текс растяжение происходит в две стадии. Увеличение линейной плотности волокон уменьшает вероятность их захвата зубринами игл, что ограничивает процесс формирования пучков и соответственно образование структуры нетканого полотна, которая описывается моделью объемной сетки. В данном случае растяжение полотна является следствием перемещения единичных волокон относительно большей линейной плотности друг относительно друга в направлении действия нагрузки. Такое перемещение волокон с длиной резки 66 мм приводит к разрушению полотна.

С помощью модели сетки дано объяснение зависимости механических свойств нетканых полотен от плотности прокалывания [135-138]. Увеличение плотности прокалывания до определенной оптимальной величины приводит к переводу пассивных волокон в активное состояние. При оптимальной плотности прокалывания снижается подвижность большей части волокон, что приводит к получению нетканого полотна с высокими механическими свойствами. При плотности прокалывания больше оптимальной величины разрыв полотна является следствием низкой подвижности волокон и их разрыва при захвате зубринами игл и переориентации, что снижает механические свойства полотна.

Также структурная модель объемной сетки использовалась для объяснения анизотропии механических свойств нетканых полотен [130-134, 139-140]. Следствием высокой ориентации волокон в поперечном направлении полотна, которая возникает при применении механического способа формирования волокнистого холста, является образование в процессе прокалывания объемной сетки с низкой дефектностью, узлами которой являются пучки волокон. Сплошная сетка волокон, которая соединяет отдельные пучки, определяет равномерное распределение механической нагрузки, что отражается более высокими механическими свойствами в поперечном направлении полотна. В продольном направлении из-за низкой ориентации волокон объемная сетка имеет высокую дефектность, которая связана с нарушением соединения отдельных пучков. Неравномерное соединение пучков приводит к появлению участков с перенапряжением, что отражается уменьшением напряжения растяжения в этом направлении полотна (рисунок 3.11).

Двухстадийное растяжение нетканого полотна на основе трехкомпонентной смеси волокон различной линейной плотности (рисунок 3.11) определяет эффективность применения модели сетки для объяснения его механических свойств. Для нетканого полотна на основе трехкомпонентной смеси волокон узлами сетки являются не пучки волокон, как в случае полотен из волокон линейной плотности 0,33 текс, а «блоки» волокон различной линейной плотности. «Блоки» соединены между собой преимущественно волокнами линейной плотности 0,33 или 0,44 текс. Волокна между «блоками» образуют сетку и несут на себе механическую нагрузку. Снижение подвижности волокон между «блоками» в силовом поле является следствием их сплавления между собой.

Как и для нетканого полотна на основе трехкомпонентной смеси волокон, растяжение обработанного материала происходит в две стадии (рисунок 3.11). Общий механизм растяжения материалов определяет эффективность применения модели объемной сетки для объяснения зависимости механических свойств обработанного материала от его пористой структуры, формирование которой зависит от режимов обработки. По сравнению с базовым нетканым полотном

наблюдается существенное возрастание напряжения для развития первой стадии растяжения. Кроме того, уменьшается удлинение, при котором происходит переход от первой ко второй стадии растяжения.

Эксплуатационные свойства обработанного материала определяются пористой структурой и ее сохранением при механическом воздействии на материал. Данное условие эксплуатации обработанного материала требует, прежде всего, высокого сопротивления на первой стадии растяжения, реализация которого приводит к большому удлинению и в силу этого к существенному увеличению пористости со снижением заданного комплекса эксплуатационных свойств. Прочностные свойства обработанного материала также имеют практическое и научное значение, связанное с необходимостью определения предельных нагрузок в условиях эксплуатации обработанных материалов и определением механизма разрыва.

Участки зависимостей напряжение–удлинение нетканого полотна и обработанного материала имеют линейный вид. Линейный вид начального участка деформационной зависимости сохраняется до удлинения перехода ко второму этапу растяжения (рисунок 3.11а) и описывается уравнением общего вида:

$$\sigma = E_{\text{Э}} \times \varepsilon \quad \text{при } \varepsilon < \varepsilon_{\text{П}} \quad (3.8)$$

где $E_{\text{Э}}$ – эффективный модуль первой стадии растяжения, МПа, который равен тангенсу угла наклона начального участка деформационной зависимости (рис.3.11). Параметры $E_{\text{Э}}$ и $\varepsilon_{\text{П}}$ используются для оценки влияния технологии обработки базового нетканого полотна на механические свойства мультифункционального нетканого материала.

Влияние температуры вала и скорости термомеханической обработки на $E_{\text{Э}}$ представлено на рисунках 3.12 и 3.13 соответственно.

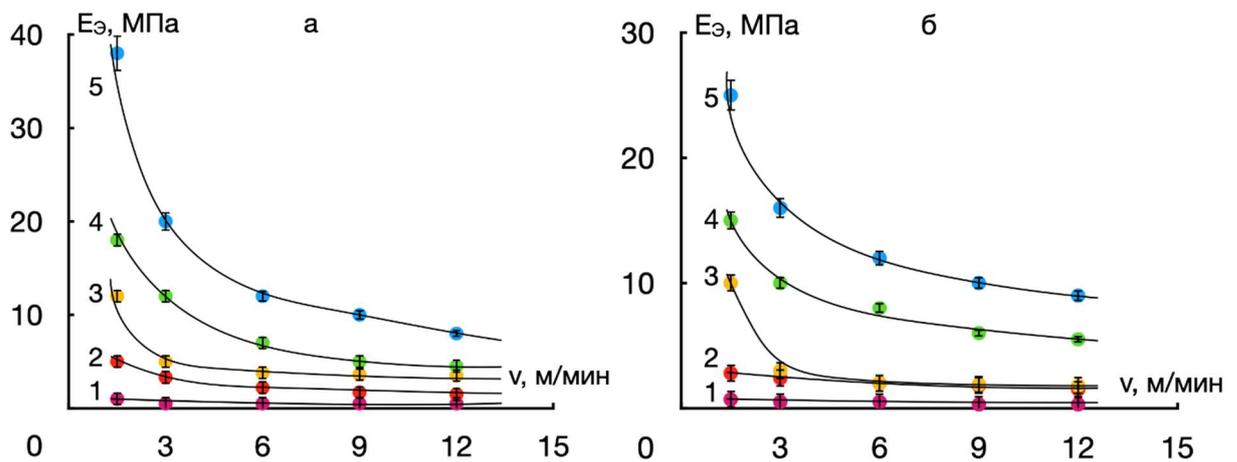


Рисунок 3.12. Зависимости $E_{\text{э}}$ от скорости термомеханической обработки полотна при температуре вала 130 (1), 150 (2), 170 (3), 190 (4) и 210 (5) °С в поперечном (а) и продольном (б) направлениях

В продольном и поперечном направлениях обработанного материала увеличение температуры вала и уменьшение скорости обработки нетканого полотна приводят к возрастанию эффективного модуля. Следует отметить, что при различных режимах обработки сохраняется характерная для нетканого полотна анизотропия эффективного модуля в продольном и поперечном направлениях обработанных материалов. В то же время относительно нетканого полотна наблюдается уменьшение разности между показателями эффективного модуля в продольном и поперечном направлениях обработанных материалов.

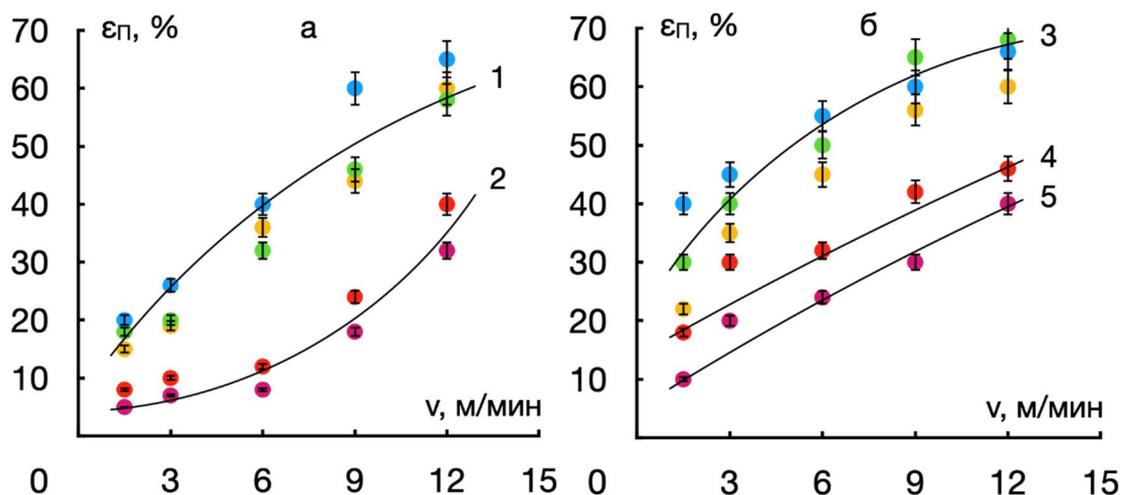


Рисунок 3.13. Зависимости $\varepsilon_{\text{п}}$ от скорости термомеханической обработки нетканого полотна при температуре вала 130, 150 и 170 (1), 190 и 210 (2) °С в поперечном (а) и при температуре вала 130, 150 и 170 (3), 190 (4) и 210 (5) °С в продольном (б) направлениях

При равной скорости обработки увеличение температуры вала приводит к получению материала с более высокими значениями эффективного модуля. Однако разность между эффективным модулем обработанных материалов, полученных при минимальной – 130 и максимальной температуре вала 210°C, определяется скоростью обработки. При максимальной скорости обработки, равной 12 м/мин, эффективный модуль в продольном и поперечном направлениях материала, полученного при температуре 130°C, в 10 раз меньше эффективного модуля материала, полученного при температуре вала 210°C. Десятикратная разность между эффективным модулем материала, полученного при минимальной и максимальной температурах вала, сохраняется при скорости обработки больше 6 м/мин. При скорости обработки менее 6 м/мин разность между эффективным модулем обработанного материала, полученного при температуре 130 и 210°C, возрастает. При скорости обработки 1,5 м/мин эффективный модуль в поперечном направлении материала, полученного при температуре вала 210°C, в 50 раз больше эффективного модуля материала, полученного при температуре 130°C, в продольном, соответственно в 25 раз.

Влияние скорости обработки на эффективный модуль обработанных материалов определяется температурой вала. При температуре вала 130 или 150 °C, которые несколько выше температуры плавления оболочки БК волокна, равной 120 – 130°C, эффективный модуль увеличивается в поперечном направлении обработанных материалов при скорости обработки менее 4 м/мин. При таких температурах вала уменьшение скорости обработки с 12 до 1,5 м/мин приводит к 20% росту эффективного модуля (рисунок 3.12а, зависимости 1 и 2). В продольном направлении уменьшение скорости обработки при температурах вала, равных 130 и 150°C, не влияет на эффективный модуль (рисунок 3.12б, зависимости 1 и 2). При этих температурах вала зависимости эффективного модуля от скорости обработки отражаются линейными зависимостями, что свидетельствует о монотонном возрастании эффективного модуля по мере снижения скорости обработки.

При температуре вала больше 170°C уменьшение скорости обработки с 12 до 6 м/мин приводит к относительно небольшому возрастанию эффективного модуля в поперечном и продольном направлениях обработанного материала, при уменьшении скорости обработки с 12 до 6 м/мин достигается 1,5-кратное увеличение эффективного модуля. При скорости обработки от 12 до 6 м/мин участок зависимости эффективного модуля от скорости обработки в продольном и поперечном направлениях имеет линейный вид. При скорости обработки менее 6 м/мин участок зависимости эффективного модуля от скорости обработки приближается к зависимости экспоненциального вида, что отражает существенное возрастание эффективного модуля при относительно небольшом снижении скорости обработки (рисунок 3.12а и б).

По сравнению с зависимостью эффективного модуля от температуры вала и скорости обработки удлинение, при котором происходит переход ко второй стадии растяжения, в основном, определяется скоростью обработки. Уменьшение скорости обработки при различной температуре вала приводит к снижению удлинения перехода от первой ко второй стадии растяжения. При максимальной скорости обработки, равной 12 м/мин, и различной температуре вала удлинение перехода от первой ко второй стадии растяжения обработанных материалов приближается к удлинению перехода нетканого полотна, равной 80%, что наиболее выражено при температуре вала меньше 170°C (рисунок 3.13а и б).

Зависимость удлинения перехода ко второй стадии растяжения от скорости обработки определяется анизотропией механических свойств обработанных материалов (рисунок 3.13а). Так, в поперечном и продольном направлениях обработанных материалов, полученных при температуре вала 130, 150 или 170°C , при определенной скорости обработки достигаются равные показатели удлинения перехода от первой ко второй стадии растяжения (рисунок 3.13а, зависимости 1 и 3). Подобный результат получен при исследовании зависимости удлинения перехода от первой ко второй стадии растяжения от скорости обработки материалов, полученных при температуре вала 190 или 210°C (рисунок 3.13а, зависимость 2). В продольном направлении обработанного материала удлинение

перехода от первой ко второй стадии растяжения зависит не только от скорости обработки, но и от температуры вала (рисунок 3.13, зависимости 4 и 5).

Эффективный модуль обработанных материалов зависит от подвижности в силовом поле волокон линейной плотности 0,33 или 0,44 текс в пространстве между «блоками». Уменьшение подвижности этих волокон между «блоками», что отражается возрастанием эффективного модуля, является следствием сплавления волокон между собой. Количество сплавленных волокон и прочность связи между ними определяются режимами обработки. Увеличение температуры вала и уменьшение скорости обработки приводят к прогреву нетканого полотна на большую глубину и интенсивному плавлению оболочки БК волокна, что способствует возрастанию количества и прочности связей между сплавленными волокнами.

Обработка нетканого полотна приводит к формированию между «блоками» структуры, которая описывается моделью объемной сетки. На первой стадии растяжения такая сетка несет на себе реальную механическую нагрузку. Сопротивление объемной сетки растяжению, что отражается значениями эффективного модуля, определяется количеством, распределением и прочностью связей между сплавленными волокнами линейной плотности 0,33 или 0,44 текс. Увеличение температуры вала и уменьшение скорости обработки приводит к формированию объемной сетки с большим числом равномерно распределенных связей между сплавленными волокнами и значительной прочностью таких связей. Сетка с низкой дефектностью связей между сплавленными волокнами обеспечивает равномерное распределение механической нагрузки на первой стадии растяжения, что отражается более высокими показателями эффективного модуля. Снижение температуры вала и увеличение скорости обработки отражается формированием между «блоками» структуры обработанного материала, которая приближается к структуре нетканого полотна с соответствующим уменьшением эффективного модуля.

Различная ориентация волокон линейной плотности 0,33 или 0,44 текс между «блоками» нетканого полотна влияет на дефектность условной сетки

обработанных материалов. Преимущественная ориентация волокон в поперечном направлении нетканого полотна, что является следствием применения механического способа формирования волокнистого холста, уменьшает дефектность условной сетки. Низкая дефектность условной сетки в поперечном направлении по сравнению с продольным направлением отражается более высокими значениями условного модуля и появлением анизотропии эффективного модуля $E_{\text{э}}$ в поперечном и поперечном направлениях обработанных материалов.

Модель объемной сетки из сплавленных волокон хорошо отражает зависимость эффективного модуля от режимов обработки, но не объясняет влияние режимов обработки на удлинение перехода от первой ко второй стадии растяжения. Сложность применения модели связана с преимущественной зависимостью удлинения перехода ко второй стадии растяжения от скорости обработки и в меньшей степени от температуры вала. С высокой вероятностью можно предположить, что преимущественное влияние скорости обработки на удлинение перехода заключается в том, что при приложении механической нагрузки происходит неравномерное растяжение всей сетки с изменением размера и формы условных ячеек. На первой стадии растяжения перемещаются отдельные части сетки. Поэтому удлинение на первой стадии растяжения зависит от размера условной сетки, которая перемещается в силовом поле как единое целое.

Перемещение отдельных условных сеток является следствием неравномерной плотности упаковки БК волокон линейной плотности 0,44 текс в пространстве между «блоками», которые являются узлами основной сетки. Дискретная плотность распределения БК волокна между «блоками» приводит к неравномерному распределению связей между сплавленными волокнами. На границе частей условной сетки по сравнению с самой сеткой плотность связей между сплавленными волокнами уменьшается. Поэтому первая стадия растяжения связана с перегрузкой связей между отдельными сетками, которые входят в состав основной сетки, с последующим перераспределением нагрузки на основную сетку.

При относительно небольшой температуре обработки, равной и менее 170°C, между отдельными сетками образуются слабые связи из сплавленных волокон, недостаточные для образования основной сетки. Поэтому для материалов, полученных при температуре вала 130, 150 и 170°C, первая стадия растяжения развивается по общему механизму, связанному с растяжением и разрывом связей из сплавленных волокон между отдельными сетками, с последующим перемещением отдельных сеток в силовом поле как единого целого. Для обработанных материалов, полученных при относительно небольшой температуре вала, удлинение перехода от первой ко второй стадии растяжения зависит от перемещения в силовом поле отдельных волокон. В свою очередь, размеры отдельных сеток определяются скоростью обработки, и в меньшей степени температурой вала. Уменьшение скорости обработки увеличивает размер отдельных сеток со снижением их подвижности в силовом поле, что отражается снижением удлинения перехода от первой ко второй стадии растяжения (рисунок 3.13, зависимости 1 и 3).

Повышение температуры вала увеличивает прочность связей из сплавленных волокон на границе отдельных волокон, что приводит к формированию из отдельных сеток основной сетки. При этом по сравнению с относительно низкой температурой вала происходит более значительное снижение удлинения перехода от первой ко второй стадии растяжения (рисунок 3.13, зависимости 2, 4 и 5). При минимальной скорости обработки, равной 1,5 м/мин, удлинение перехода от первой ко второй стадии растяжения практически не зависит от температуры вала (рисунок 3.13). Такой результат отражает тот факт, что при минимальной скорости обработки формируется предельное количество связей между сплавленными БК и ПЭТФ волокнами как между отдельными сетками.

Кроме того, насыщение связей между сплавленными волокнами зависит не только от скорости обработки, но и от ориентации волокон между «блоками», которая задается на стадии формирования волокнистого холста. Высокая ориентация волокон в поперечном направлении при температуре вала 190 и 210°C

при равной скорости обработки приводит к получению материалов с равными показателями удлинения перехода от первой ко второй стадии растяжения (рисунок 3.13, зависимость 2). В продольном направлении менее выраженная ориентация волокон отражается зависимостью удлинения перехода от первой ко второй стадии растяжения от температуры вала (рисунок 3.13, зависимости 4 и 5).

Зависимости эффективного модуля при разрыве от скорости обработки материалов при различной температуре вала представлены на рисунке 3.14.

Условное напряжение при разрыве обработанных материалов, в основном, зависит от температуры вала. При температуре вала 130, 150 или 170°C уменьшение скорости обработки с 12 до 1,5 м/мин практически не влияет на эффективный модуль в продольном и поперечном направлениях материала (рисунок 3.14а, б, зависимость 1). В данном диапазоне температур вала и при максимальной скорости обработки, равной 12 м/мин, напряжение при разрыве в продольном и поперечном направлениях обработанных материалов в два раза превышает напряжение при разрыве нетканого полотна.

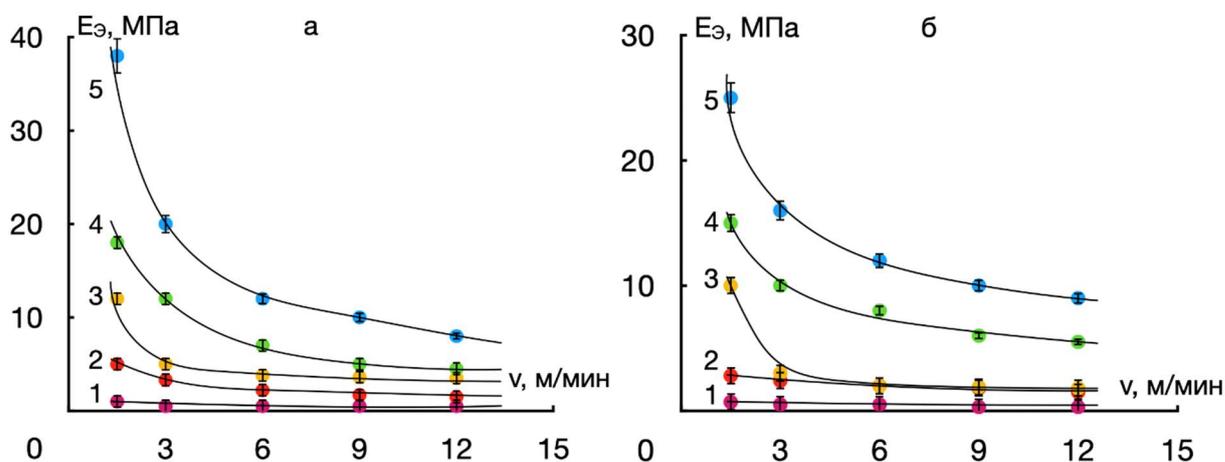


Рисунок 3.14. Зависимости $E_{\text{э}}$ от скорости термомеханической обработки полотна при температуре вала 130 (1), 150 (2), 170 (3), 190 (4) и 210 (5) °C в поперечном (а) и продольном (б) направлениях

Увеличение температуры вала до 190°C приводит к возрастанию условного напряжения при разрыве и проявлению его зависимости от скорости обработки. Увеличение температуры вала до 210°C не приводит к дальнейшему возрастанию условного напряжения при разрыве в продольном и поперечном направлениях обработанных материалов (рисунок 3.14а, б, зависимости 2 и 3). При температуре

вала 190 и 210°C уменьшение скорости обработки с 12 до 6 м/мин ведет к небольшому увеличению условного напряжения при разрыве, которое составляет порядка 20 – 30% (рисунок 3.14а, б). При скорости обработки меньше 6м/мин сопровождается значительным возрастанием условного напряжения при разрыве. В поперечном и продольном направлениях при снижении скорости обработки с 6 до 1,5 м/мин условный модель возрастает в два раза (рисунок 3.14а, б, зависимости 2 и 3).

Предложенная в работе «блочная» модель структуры нетканого полотна на основе трехкомпонентной смеси волокон определяет два возможных механизма разрушения обработанного материала при растяжении. Механизм разрыва обработанных материалов зависит от отношения между прочностью связей в «блоках» и прочностью ПЭТФ волокон линейной плотности 0,33 текс и БК волокон линейной плотности 0,44 текс. Если в «блоках» прочность связей между волокнами линейной плотности 0,33 и 0,44 текс с волокнами линейной плотности 1,7 текс меньше прочности волокон, которые соединяют отдельные «блоки» между собой, то разрушение материала происходит за счет выскользывания волокон линейной плотности 0,33 и 0,44 текс из «блока». Если прочность связей между волокнами в «блоках» больше прочности волокон между пучками, то разрушение материалов является следствием разрыва волокон, соединяющих «блоки».

При разрушении нетканого полотна за счет выскользывания тонких волокон из «блоков» режимы обработки не влияют на условные напряжения при разрыве обработанных материалов. При таком механизме разрушения обработанных материалов из пучков выскользывают отдельные волокна и волокна, входящие в состав деформированной условной сетки из сплавленных волокон. Режимы обработки влияют на условное напряжение при разрыве обработанных материалов при механизме разрушения, связанного с разрывом волокон, соединяющих отдельные «блоки» между собой.

Правомерность модели разрушения при разрыве нетканого полотна и обработанных материалов обоснована установленным визуальным наблюдением

связей между волокнами в «блоках». Закручивание волокон линейной плотности 0,33 и 0,44 текс вокруг волокон линейной плотности 1,7 текс (рисунки 3.15 и 3.16) обеспечивает связь между ними, прочность которой выше прочности связи между волокнами.

Значительное количество переплетенных волокон различной линейной плотности обеспечивает равномерное распределение нагрузки на волокна в «блоках» и ее распределение на небольшое число волокон, соединяющих отдельные «блоки». Сплавление волокон между собой, которое достигается в процессе обработки и которое зависит от ее режимов, увеличивает количество волокон, которые между «блоками» несут механическую нагрузку. Равномерное распределение механической нагрузки отражается возрастанием условного напряжения при разрыве. Зависимость условного модуля и условного напряжения при разрыве от температуры вала отражают тот факт, что прочность обработанных материалов зависит от волокон, которые соединяют отдельные части сетки в пространстве между «блоками».

Структура нетканого полотна, полученного при плотности основного (одностороннего) прокалывания 180 см^{-2} представлена на рисунке 3.15.

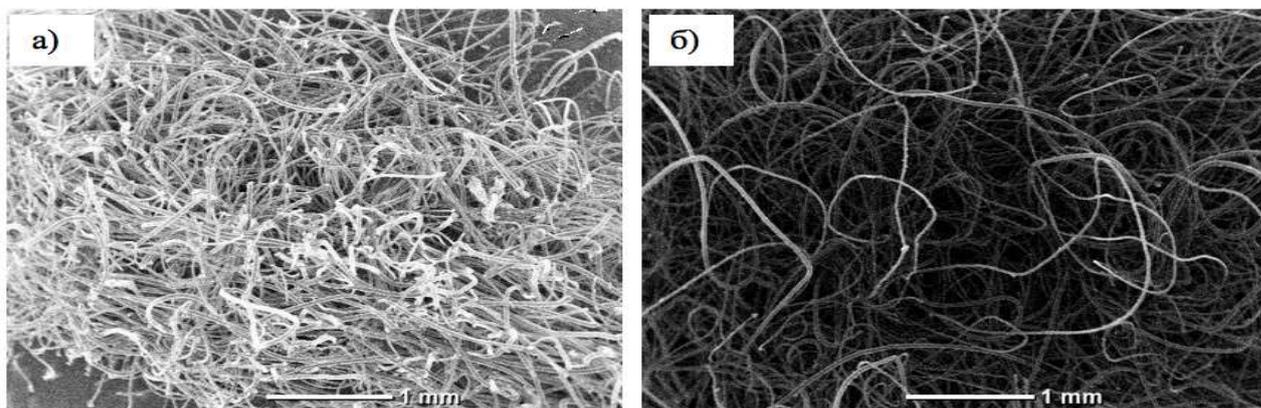


Рисунок 3.15. Микрофотографии поперечного среза (а) и поверхности (б) нетканого иглопробивного полотна на основе трехкомпонентной смеси волокон различной линейной плотности

Установлено, что по сравнению с полотнами из волокон линейной плотности 0,33 текс при введении волокон линейной плотности 1,7 текс уменьшается вероятность формирования пучков и увеличивается расстояние между ними (рисунок 3.15а). Небольшое количество пучков, которые

формируются в процессе прокалывания, находится на значительном расстоянии друг от друга и связаны относительно небольшим числом изолированных волокон. Относительно низкая эффективность формирования пучков является следствием невысокой вероятности захвата волокон большей линейной плотности зазубринами игл и практически сводит к нулю вероятность одновременного захвата зазубринами игл нескольких волокон различной линейной плотности.

На поверхности нетканого полотна со стороны действия игл наблюдается разделение волокон различной линейной плотности и отсутствие такого разделения на противоположной поверхности нетканого полотна, на которую иглы не действовали. Разделение волокон различной линейной плотности на поверхности полотна со стороны действия игл является следствием снижения вероятности захвата зазубринами игл волокон большей линейной плотности.

Структура отдельных пучков в поперечном и продольном направлениях нетканого полотна представлена на рисунке 3.16. Для контрастности изображения на микрофотографии использовали полиэфирные волокна линейной плотности 1,7 текс черного цвета, и полиэфирное волокна и бикомпонентное волокно – белого цвета.

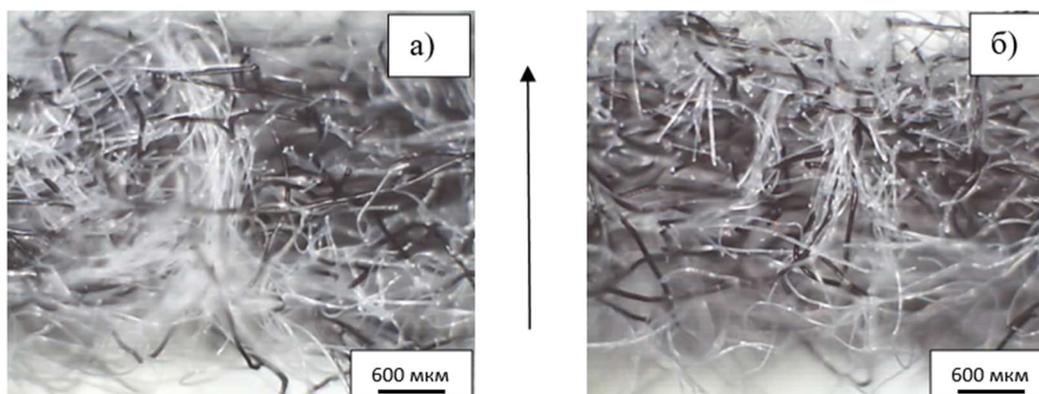


Рисунок 3.16. Микрофотографии пучков волокон нетканого полотна в продольном (а) и поперечном (б) направлениях. Стрелкой показано направление движение игл при входе в полотно

Количество волокон в пучках, расстояние между пучками и количество волокон, соединяющих пучки между собой, в продольном и поперечном направлениях нетканого полотна отличаются тем, что по сравнению с поперечным в продольном направлении нетканого полотна увеличивается

расстояние между пучками, уменьшается количество волокон в пучке, что приводит к формированию пучков относительно небольшой толщины, и снижается количество волокон, соединяющих соседние пучки между собой.

Различная структура пучков в продольном и поперечном направлениях нетканого полотна является следствием различной степени эффективности прокалывания, на которую влияет ориентация волокон. Преимущественная ориентация волокон в поперечном направлении полотна, которую обеспечивает механический способ формирования волокнистого холста, увеличивает эффективность прокалывания в этом направлении полотна, которая отражается уменьшением расстояния между пучками, большим числом волокон в отдельном пучке и волокон, соединяющих между собой соседние пучки.

В различных направлениях нетканого полотна пучки преимущественно состоят из волокон 0,33 текс (волокна белого цвета на рисунке 3.16). В составе пучков практически отсутствуют волокна линейной плотности 1,7 текс (волокна черного цвета на рисунке 3.16). В продольном направлении образуются отдельные относительно крупные по размеру пучки, расположенные на значительном расстоянии друг от друга. Длина пучков в этом направлении приближается к толщине полотна. В поперечном направлении образуются пучки, толщина которых значительно меньше толщины пучков в продольном направлении, но пучки расположены на меньшем расстоянии друг от друга (рисунок 3.16).

Зависимости условного напряжения при разрыве (σ_p , МПа) от скорости обработки представлены на рисунке 3.17.

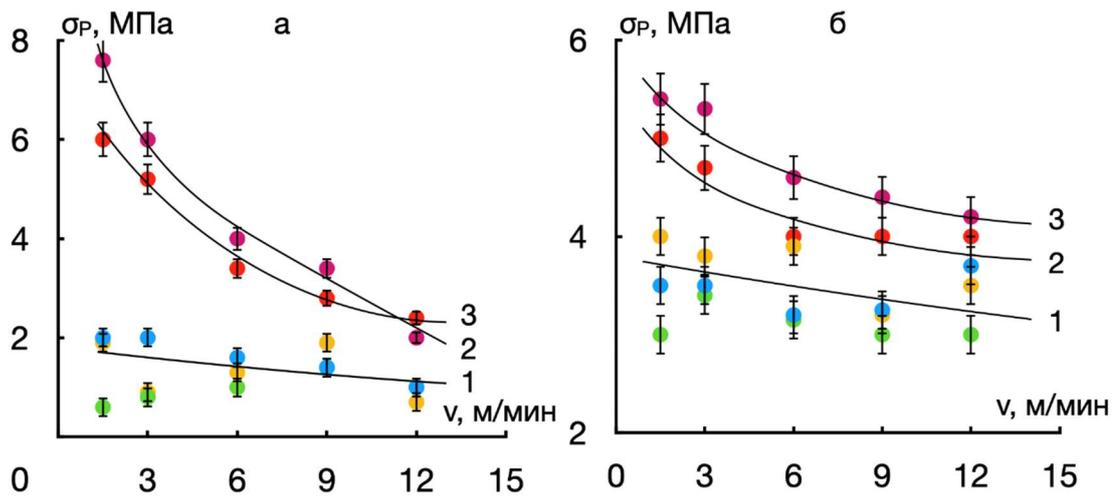


Рисунок 3.17. Зависимости σ_p от скорости обработки нетканого полотна при температуре вала 130, 150, 170 (1), 190 (2) и 210 (3) °С в поперечном (а) и продольном (б) направлениях

Условное напряжение при разрыве термомеханически обработанных полотен, в основном, зависит от температуры вала. При температуре вала 130, 150 и 170°C уменьшение скорости обработки с 12 до 1,5 м/мин практически не влияет на σ_p в продольном и поперечном направлениях модифицированных полотен из-за недостаточного прогрева полотна (рисунок 3.17а, б, зависимости 1). Увеличение температуры вала до 190°C приводит к возрастанию σ_p , которое зависит от скорости обработки, рост температуры вала до 210°C не приводит к существенному увеличению σ_p (рисунок 3.17а, б, зависимости 2 и 3). При температуре вала 190 и 210°C уменьшение скорости обработки с 12 до 6 м/мин ведет к увеличению σ_p на 20-30% (рисунок 3.17а, б). При скорости обработки меньше 6 м/мин σ_p значительно возрастает.

3.4 Сопротивление сжатию экспериментальных образцов нетканых иглопробивных материалов

Методом термомеханической обработки базового полотна получены мультифункциональные волокнистые материалы с достаточными для практического использования деформационными и прочностными характеристиками при растяжении. Однако растяжение не является единственным вариантом действия механической нагрузки на полотна. В определенных условиях эксплуатации происходит сжатие мультифункциональных материалов, следствием которого является уменьшение пористости и снижение проницаемости.

Сжатие возникает при использовании нетканых полотен в системах фильтрации воздуха и воды, дорожном и гидротехническом строительстве и является следствием действия на полотно давления среды или слоя грунта. Геотекстильные материалы предназначены для фильтрации дождевых и талых вод и препятствуют уносу песка и гравия из основы дорожного полотна, что приводит к образованию колеи и разрушению покрытия. При дренаже процесс переноса жидкости зависит от изменения пористой структуры нетканых полотен под нагрузкой слоя грунта. Кроме действия давления слоя грунта, сжатие возникает при нагрузке на фильтрующие полотна потока газа или жидкости.

В качестве объекта исследования использовали материалы, полученные термомеханической обработкой базового полотна при температуре вала 130, 150, 170, 190 и 210°C и скорости обработки от 1,5 до 12 м/мин. Структурные параметры базового полотна и обработанных материалов определяли по ГОСТ 19616-74, деформацию сжатия – по ГОСТ 15902.3-79 с точностью измерения толщины под нагрузкой ± 10 мкм в нормальных условиях после проведения термомеханической и термической обработки полотна и рассчитывали из уравнения 2.9.

В качестве примера на рисунок 3.18 представлены зависимости $\epsilon_{сж}$ – P для базового полотна и материалов, полученных при скорости обработки 1,5 м/мин и температуре вала 150, 170, 190 и 210°C. Зависимости $\epsilon_{сж}$ – P для материалов, полученных при других режимах термомеханической обработки, занимают промежуточные положение между этими зависимостями и не приведены.

По сравнению с базовым полотном деформация сжатия обработанных материалов снижается во всем диапазоне давления на материалы. Толщина материалов под давлением зависит от режимов термомеханической обработки. При постоянной скорости обработки повышение температуры вала приводит к получению материалов с большим сопротивлением сжатию, что также наблюдается при уменьшении скорости термомеханической обработки.

Исследован процесс сжатия нетканых полотен на основе ПЭТФ волокон линейной плотности 0,33 текс [141-143]. Действие механической нагрузки (перпендикулярно плоскости полотна) на волокна, ориентированные параллельно поверхности полотна, приводит к уменьшению расстояния между волокнами по толщине полотна. Следствием такого перемещения волокон является уплотнение полотна, которое происходит без изменения конфигурации волокон. Деформация сжатия полотна зависит от площади контакта между волокнами и снижается по мере уплотнения полотна [143].

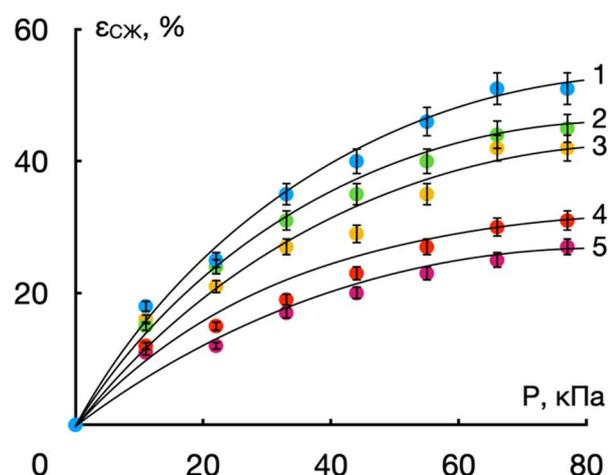


Рисунок 3.18. Зависимости деформации сжатия от давления на исходное полотно (1) и материалы, полученные при скорости обработки 1,5 м/мин и температуре вала 150 (2), 170 (3), 190 (4) и 210°C (5)

Процесс сжатия полотен, в которых механическая нагрузка распределяется на отдельные волокна, ориентированные перпендикулярно поверхности полотна, или на пучки из этих волокон (рисунок 3.19), является следствием изменения конфигурации волокон и пучков. Деформация сжатия полотен зависит от жесткости волокон, количества и плотности упаковки волокон в пучках. По сравнению с полотном, сжатие которого происходит за счет уплотнения волокон, сжатие полотна, в котором механическая нагрузка распределена на пучки, происходит при большем давлении. Снижение деформации сжатия по мере уменьшения толщины полотна является следствием роста плотности упаковки волокон между пучками, которые ограничивают изменение конфигурации последних [143].

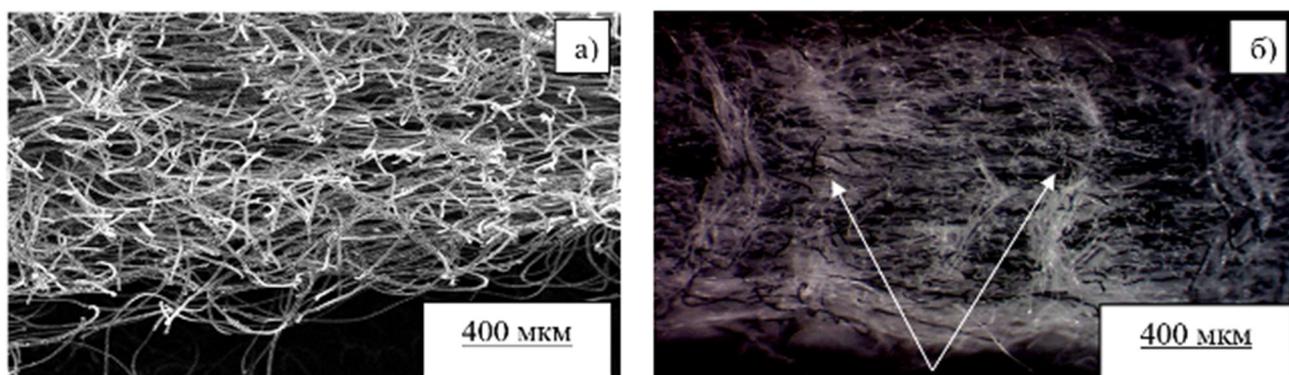


Рисунок 3.19. Микрофотографии срезов полотен из волокон линейной плотности 0,33 текс при ориентации волокон параллельно (а) и перпендикулярно (б) поверхности (на рисунке б стрелками показаны пучки волокон)

Кроме того, процесс сжатия зависит от структуры поверхностного слоя полотна, который отличается от его объема. При прокалывании зазубринами игл захватываются, в основном, волокна поверхностного слоя, которые протаскиваются в объем полотна и остаются в этом положении после освобождения из зазубрин при обратном движении игл. Относительно низкая плотность упаковки волокон поверхностного слоя определяет высокую подвижность волокон под действием механической нагрузки и уплотнение поверхностного слоя на начальном этапе сжатия. После выравнивания плотности упаковки волокон в поверхностном слое и объеме механическая нагрузка приводит к равномерному уменьшению расстояния между волокнами по толщине полотна.

При введении в состав базового полотна ПЭТФ волокон линейной плотности 1,7 текс пучки не образуются, что является следствием низкой вероятности захвата зазубринами игл этих волокон, которые уменьшают подвижность ПЭТФ и БК волокон линейной плотности 0,33 и 0,44 текс и ограничивают их переориентацию в направлении, перпендикулярном поверхности полотна.

Как показали исследования, в процессе получения базового полотна формируются «блоки», представляющие собой ориентированные параллельно поверхности полотна ПЭТФ волокна линейной плотности 1,7 текс, переплетенные с ПЭТФ волокнами линейной плотности 0,33 текс и БК волокнами. Процесс сжатия базового полотна протекает под действием механической нагрузки с уменьшением, скорее всего, расстояния между «блоками» по толщине или размеров самих «блоков». При анализе процесса сжатия необходимо учитывать структуру поверхностного слоя базового полотна, в котором содержание волокон линейной плотности 1,7 текс больше чем в объеме, что определяется протаскиванием волокон меньшей линейной плотности из поверхностного слоя в объем (рисунок 3.20а, поверхностный слой в верхней части).

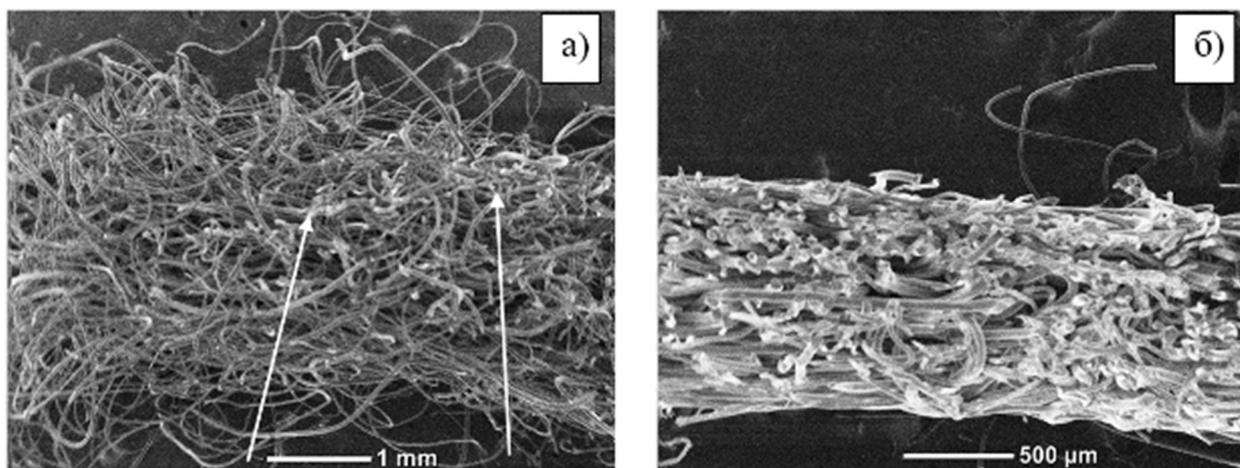


Рисунок 3.20. Микрофотографии поперечного среза базового полотна (а) и материала, обработанного механическим способом при температуре вала 210°С и скорости 1,5 м/мин (б) (стрелками показаны блоки)

При давлении от 0 до 20 кПа наблюдается значительная деформация сжатия базового полотна, которая достигает 25% и является следствием уплотнения

поверхностного слоя. При давлении от 20 до 80 кПа рост деформации сжатия снижается и достигает величины 50%, что определяется перераспределением механической нагрузки с поверхностного слоя на «блоки» в объеме базового полотна. По сравнению с волокнами поверхностного слоя «блоки», состоящие из нескольких волокон различной линейной плотности, имеют меньшую подвижность под действием механической нагрузки. Вид зависимостей $\varepsilon_{СЖ}-P$ показывает, что при давлении вблизи 80 кПа деформация сжатия изменяется незначительно, что свидетельствует об уплотнении базового полотна, при котором перемещение «блоков» под нагрузкой не происходит (рисунок 3.18, зависимость 1).

Вид деформационных зависимостей сжатия материалов, полученных при различных режимах механической обработки (рисунок 3.18, зависимости 2-5), соответствует аналогичной зависимости базового полотна. Сжатие обработанных материалов включает первоначальное уплотнение поверхностного слоя с последующим уменьшением расстояния между «блоками» в объеме материала.

По сравнению с базовым полотном деформация сжатия обработанных материалов снижается во всем диапазоне измеренных давлений (рисунок 3.18, зависимости 2-5). Меньшее уплотнение поверхностного слоя обработанных материалов свидетельствует о том, что в процессе механической обработки происходит частичное уплотнение поверхностного слоя базового полотна (рисунок 3.20б), что является следствием сплавления в нем БК волокон между собой и с ПЭТФ волокнами различной линейной плотности. Увеличение температуры вала приводит к возрастанию уплотнения поверхностного слоя и снижению деформации сжатия. Кроме того, механическая обработка выравнивает плотность упаковки волокон по толщине обработанных материалов (рисунок 3.20б), что уменьшает их деформацию сжатия при давлении.

Зависимости $\varepsilon_{СЖ}-P$ материалов, полученных термической обработкой базового полотна продувом нагретым воздухом различной температуры при времени продува 1 и 8 мин, представлены на рисунке 3.21.

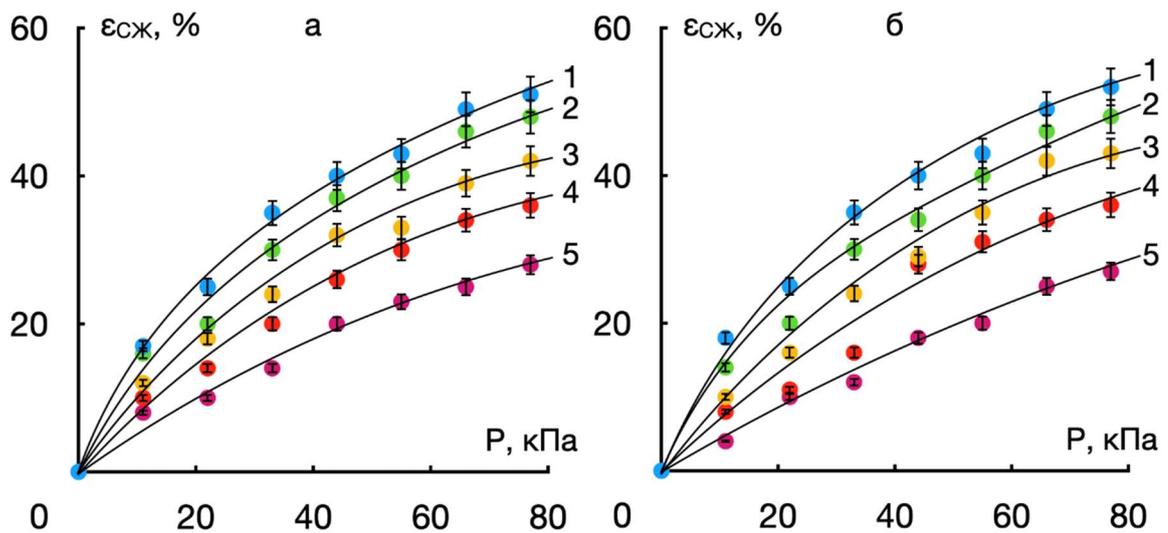


Рисунок 3.21. Зависимости деформации сжатия от давления на исходное полотно на основе трехкомпонентной смеси волокон (1) и материалы, полученные термической обработкой исходного полотна при температуре воздуха 180 (2), 190 (3), 200 (4) и 210°C (5), и продолжительности продува 1 (а) и 8 (б) мин

Полученные результаты показывают, что по сравнению с базовым полотном при равном давлении деформация сжатия материалов, полученных термической обработкой продувом нагретым воздухом, снижается во всем диапазоне измеренных давлений. При различной температуре воздуха деформация сжатия практически не зависит от времени продува в диапазоне 1-8 мин.

По сравнению с механической обработкой при термической обработке полотно не сжимается, что не приводит к сплавлению волокон с уплотнением поверхностного слоя и объема базового полотна. Поэтому можно предположить, что влияние температуры воздуха на деформацию сжатия является следствием возрастания кристаллизации ПЭТФ волокон, которая происходит при температуре от 140 до 170°C и увеличивает жесткость волокон [144].

Зависимости $\epsilon_{сж}$ - P материалов, полученных механической обработкой базового полотна, (рисунок 3.18) описываются степенными уравнениями с несколькими переменными, что ограничивает их практическое применение для прогнозирования деформации сжатия при заданной нагрузке. Модель для прогнозирования сжатия обработанных материалов получена в виде уравнения, которое описывает деформационные зависимости сжатия обработанных материалов в системе координат $\lg(\epsilon_{сж})$ - P (рисунок 3.22).

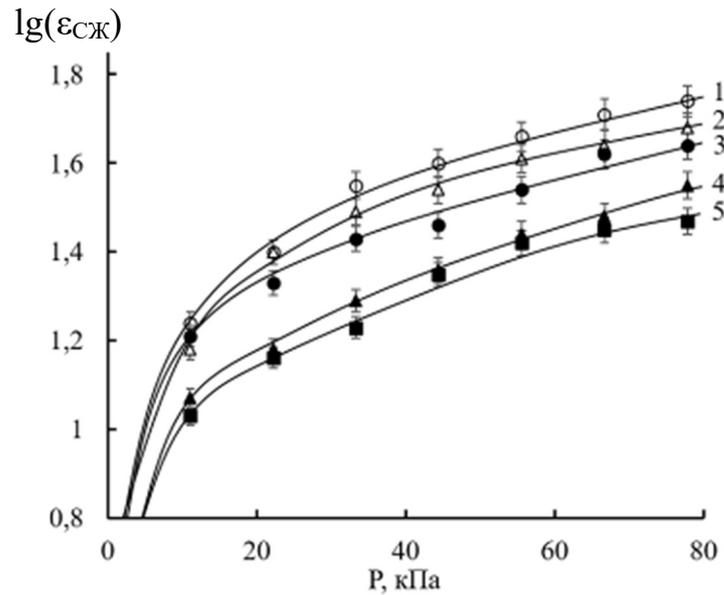


Рисунок 3.22. Зависимости логарифма деформации сжатия от давления на полотно (1) и обработанные материалы, полученные при скорости обработки 1,5 м/мин и температуре вала 130 (2), 150 (3), 170 (4) и 210 (5)°С

Зависимости на рисунке 3.22 описываются уравнением:

$$\lg \epsilon_{сж} = k_D P^2 \quad (3.9)$$

где k_D – коэффициент приведения.

Практическое значение имеет установление взаимосвязи между изменением пористости в процессе механической обработки и деформацией сжатия мультифункциональных материалов. Зависимость коэффициента k_D от коэффициента пористости обработанных материалов δ представлена на рисунке 3.23.

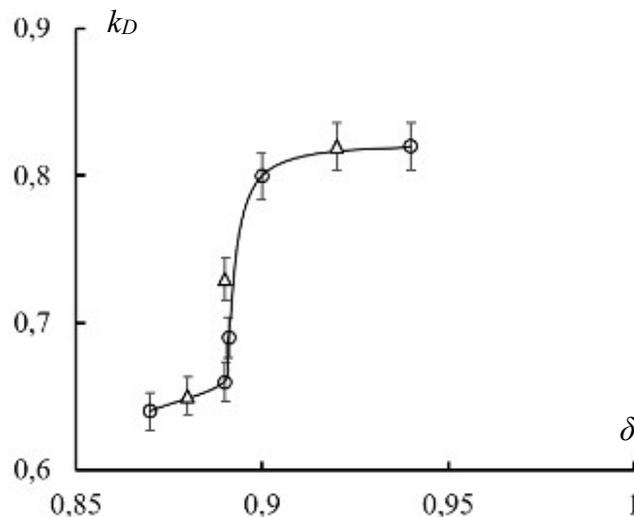


Рисунок 3.23. Зависимость коэффициента приведения k_D от коэффициента пористости материалов δ , полученных при температуре вала 130, 150, 170, 190 и 210 °С и скорости обработки 3 (○) и 12 (Δ) м/мин

Уменьшение коэффициента пористости δ с 0,94 до 0,90 практически не влияет на коэффициент k_D , однако снижение коэффициента пористости обработанных механическим способом материалов с 0,90 до 0,88 отражается значительным уменьшением коэффициента k_D соответственно с 0,80 до 0,65.

Таким образом, при использовании механической и термической обработки получены multifункциональные материалы с близкими показателями деформации сжатия, которые зависят от режимов обработки. При механической обработке деформация сжатия определяется температурой вала и скоростью обработки, при использовании термической обработки – температурой воздуха и временем продува, увеличение которых приводит к снижению деформации сжатия.

3.5 Химическая обработка экспериментальных образцов нетканых иглопробивных материалов

Целью химической обработки нетканых полотен является трансформация химического строения поверхности синтетических ПЭТФ волокон. В процессе химической обработки пространственная структура полотен, которая зависит от плотности упаковки и ориентации волокон, не изменяется. Поэтому данный вид обработки использовали для модификации поверхности волокон базового полотна, которое может применяться в производстве пористых композиционных материалов методом пропитки волокнистых материалов латексом.

Перспективным методом повышения гидрофильности полимеров является обработка их поверхности смесями фтора с кислородом. В отличие от поверхностного фторирования полимерных материалов фтором [145, 147] оксифторирование предполагает присутствие в зоне реакции с полимером двух химически активных реагентов: кислорода и фтора. Из них наиболее реакционноспособным по отношению к макромолекулам полимера является, очевидно, фтор. Следует отметить, что при температурах, применяемых для поверхностной модификации полимеров ($\sim 20^\circ\text{C}$) фтор не взаимодействует с кислородом [146.]. С другой стороны, отмечено, что кислород в определенной степени ингибирует реакцию фтора с полимером [147]. Кроме того, присутствие кислорода приводит к образованию карбонильных и других кислородсодержащих групп [147-149], введение которых повышает гидрофилизацию поверхности волокон нетканого материала на основе ПЭТФ.

В рамках выполнения диссертации были получены две серии оксифторированных образцов, полученных при различной продолжительности модификации (состав газовой смеси: $\text{F}_2 - 7,5\%$; $\text{O}_2 - 10$ (остальное - инертные газы - He и N_2), температура газовой смеси 20°C). Полученные результаты представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 Степень модификации образцов при различной продолжительности оксифторирования.

Образец	Площадь обрабатываемой поверхности, А, см ²	Время, τ, ч	Увеличение массы образцов (Δm, г) в результате оксифторирования	Степень модификации С _А ^М · 10 ⁴ , кг/м ²
Нетканый материал из ПЭТФ волокон	3171	1	0,0216	0,68
	3171	1,5	0,0280	0,88
	3171	2	0,0303	0,96
Пленка ПЭТФ	274	1	0,0019	0,69
	274	1,5	0,0020	0,73
	274	2	0,0022	0,80

Экспериментальные результаты показывают (таблица 3.1), что степень модификации базового полотна в зависимости от продолжительности оксифторирования изменяется аналогично значениям этой величины, полученным для ПЭТФ пленок, модифицированных в тех же условиях. С увеличением продолжительности оксифторирования С_А^М закономерно возрастает. Учитывая, что базовое полотно и полимерная пленка изготовлены из одного полимера (ПЭТФ), логично предположить схожесть протекающих при оксифторировании химических реакций. Эти реакции для пленок [145, 150] включают замещение атомов водорода в макромолекулах полимера на фтор, насыщение двойных связей бензольного кольца фтором, образование новых кислородсодержащих групп за счет кислорода в оксифторирующей смеси.

Оксифторирование, как и фторирование, является цепной радикальной реакцией. Учитывая, что диссоциация фтора на радикалы - экзотермический процесс и при используемой температуре модификации полимеров незначительна [151], реакцией зарождения цепи является взаимодействие с полимером молекулы фтора [152-154] (представлено на примере фрагмента –СН₂–СН₂– макромолекулы ПЭТФ, ниже R = ОС(=О)С₆Н₄С(=О)О):

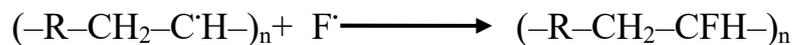


Продолжение включает реакции типа:

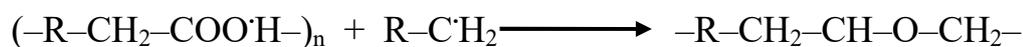
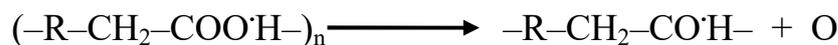




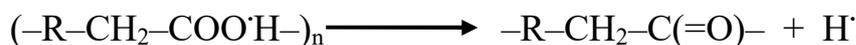
Следует уточнить, что при температуре эксперимента ($\sim 20^\circ\text{C}$) фтор не взаимодействует с кислородом [155]. Можно предположить, что кислород наряду с другими реакциями участвует в обрыве цепи:



Дальнейшее превращение пероксирадикалов возможно по схеме:



|



Аналогичные реакции возможны и с участием фрагмента $-OS(=O)C_6H_4C(=O)O-$ макромолекулы ПЭТФ, включая при длительном фторировании образование фрагмента $-C_6F_4-$.

ИК-спектры исходного и оксифторированного полотен представлены на рисунке 3.24.

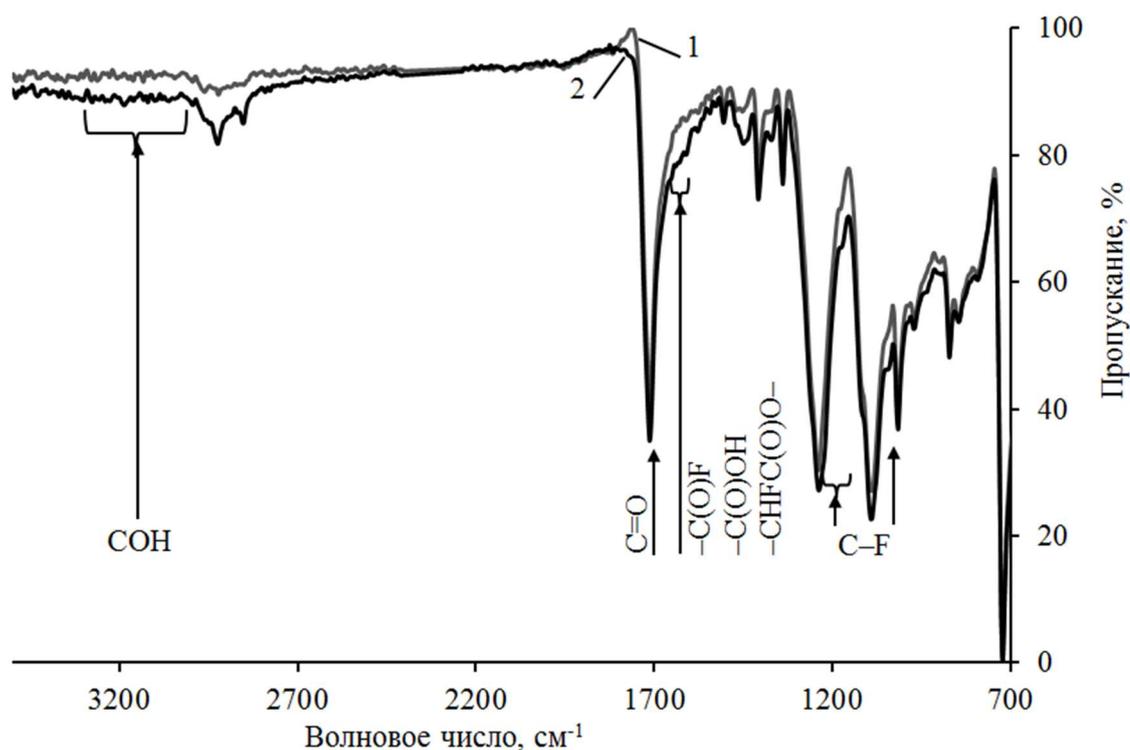


Рисунок 3.24. ИК-спектры исходного (1) и оксифторированного в течение 2 ч (2) полотна на основе трехкомпонентной смеси волокон (стрелками показаны области полос поглощения, отнесенные к новым кислород- и фторсодержащим группам)

ИК-спектры (рисунок 3.24) показывают, что при химической модификации происходит формирование фторированных и окисленных фрагментов макромолекул волокнообразующего ПЭТФ. К области поглощения SF-групп отнесена уширенная полоса с максимумом 1030 см^{-1} и полосы поглощения в области $1150\text{-}1230\text{ см}^{-1}$. Полосы колебаний вновь образующихся C=O групп (1700 см^{-1}) частично накладываются на сигнал аналогичных групп исходного полимера, более слабый сигнал в области $1650\text{-}1600\text{ см}^{-1}$ может быть отнесен к фрагментам -C(O)F, -C(O)OH или -CHFC(O)O-. Наличие карбоксильных групп подтверждается слабой широкой полосой поглощения в области $3000\text{-}3300\text{ см}^{-1}$.

Дополнительный контроль модификации осуществляли посредством энерго-дисперсионного анализа (элементный ЭДС-анализ), который проводили с использованием СЭМ-микроскопа JSM 7500F (JEOL, Япония)

Данные рисунков 3.25 и 3.26 показывают, что в результате химической обработки нетканого полотна смесью фтора, кислорода и инертных газов в макромолекулы поверхностного слоя волокон вводится до 11% ат. фтора, а

кислорода около 4% ат., о чем свидетельствуют различия в соотношении С:О у исходного и химически модифицированных нетканых полотен.

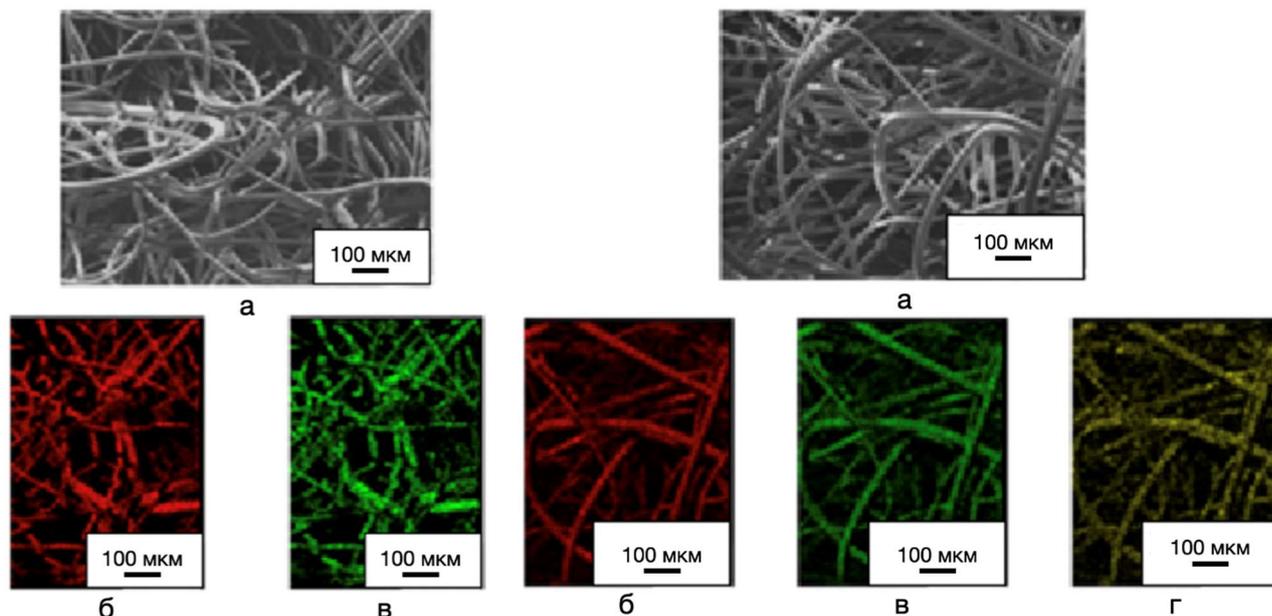


Рисунок 3.25. ЭДС-анализ поверхности исходного нетканого полотна на основе ПЭТФ волокон: а – снимок СЭМ, б и в – распределение атомов С и О, соответственно, в поверхностном слое полимерных волокон. Содержание элементов (в атомных %): С/О = 75/25

Рисунок 3.26. ЭДС-анализ поверхности химически обработанного смесью 7,5%F₂/10.0%O₂ /82,5% инертных газов в течение 2 ч нетканого полотна из ПЭТФ волокон: а – снимок СЭМ; б, в и г – распределение атомов С, О, и F соответственно в поверхностном слое полимерных волокон. Содержание элементов (в атомных %): С/О/F = 64/25/11

Рассмотренная схема наиболее вероятных элементарных реакций при модификации поверхности ПЭТФ смесью кислорода и фтора позволяет предположить, что ведущим процессом в этом случае будет фторирование макромолекул полимера, а присутствие кислорода будет приводить к образованию фрагментов, содержащих карбонильные и карбоксильные группы [156]. Полученные образцы оксифторированного базового полотна использовали для получения композиционных материалов методом пропитки латексом.

Регулирование смачиваемости волокон имеет практическое значение в производстве пористых композиционных материалов методом пропитки нетканых полотен латексами [157]. Механические свойства композиционных материалов при растяжении, полученных пропиткой латексом нетканых полотен,

которые являются волокнистой матрицей композиционного материала, определяются образованием из частиц каучука «мостиков», которые соединяют волокна между собой и ограничивают подвижность волокон в силовом поле [158-167]. Сопротивление растяжению композиционных материалов, в основном, зависит от прочности связи на границе раздела «мостика» с поверхностью волокон. В большинстве случаев прочность связи каучук–волокно меньше прочности связи между частицами каучука в «мостике» [158-161]. Основным способом регулирования прочности связи каучук–волокно является варьирование химической природы волокон и каучука [157].

Пористая структура композиционных материалов зависит от распределения частиц каучука в нетканых полотнах. В процессе пропитки частицы каучука размером 3,0–4,0 мкм (рисунок 3.27) образуют слой на поверхности волокон (рисунок 3.28а) и заполняют пространство между волокнами (рисунок 3.28б). Возможна различная последовательность процессов распределения частиц каучука в полотне, которая регулируется смачиваемостью поверхности волокон латексом.



Рисунок 3.27. Микрофотография частиц латекса ДВХБ-70

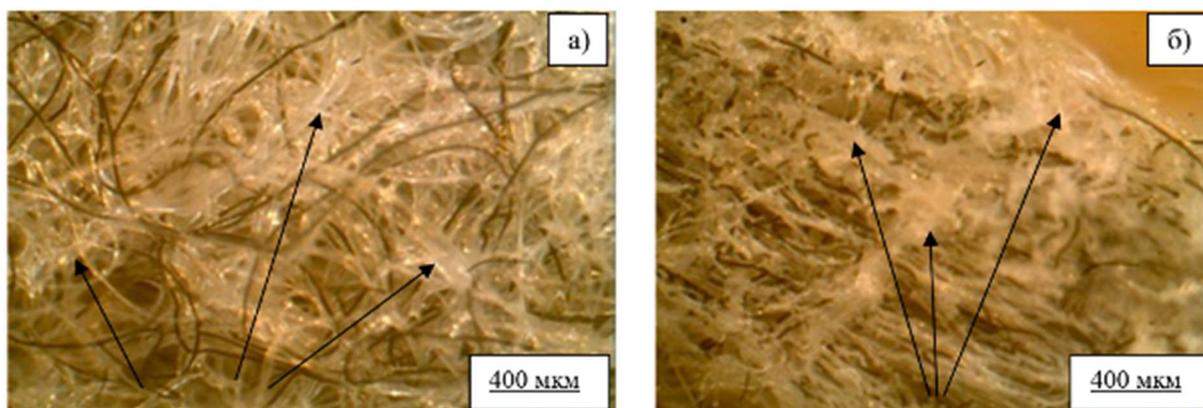


Рисунок 3.28. Микрофотографии поперечного среза базового полотна, пропитанного латексом ДВХБ-70 при степени пропитки 0,4 (а) и 1,4 (б) (стрелками на рисунке слева (а) отмечены волокна, покрытые слоем из частиц каучука белого цвета, на рисунке справа (б) стрелками отмечены участки базового полотна, на которых частицы каучука белого цвета заполняют пространство между волокнами)

Для контроля пористой структуры композиционных материалов используется параметр степень пропитки, которая отражает содержание каучука в волокнистой матрице [159-161]. При использовании этого параметра предполагается, что структура и объем волокнистой матрицы в процессе получения композиционного материала не изменяются и в этом случае степень пропитки используется для оценки объема пор, снижение которого прямо пропорционально возрастанию степени пропитки. Степень пропитка рассчитывали из уравнения 2.3.

Формирование композиционных материалов в процессе сушки может происходить при постоянном объеме или с изменением объема волокнистой матрицы [157]. В случае, когда прочность связи волокно–каучук превышает прочность связи между частицами каучука в «мостике», уменьшение длины «мостиков» приводит к стягиванию волокон и снижению объема волокнистой матрицы. Плотность упаковки волокон сохраняется при отрыве «мостиков» от поверхности волокон, что отражается сохранением объема волокнистой матрицы после сушки композиционного материала. Прочность связи волокно–каучук зависит от смачиваемости поверхности волокон латексом, увеличение которой приводит к возрастанию механических характеристик материала. Таким образом, параметр, отражающий изменение объема волокнистой матрицы после сушки

композиционного материала, можно использовать для оценки прочности связи волокно–каучук.

При постоянном объеме волокнистой матрицы в процессе сушки плотность композиционных материалов зависит только от содержания каучука, и влияние степени пропитки, отражающей содержание каучука в волокнистой матрице, на плотность композиционных материалов определяется линейной зависимостью [150, 153, 155, 168-169]. Уравнения, которые описывают зависимости плотности композиционных материалов от степени пропитки, имеют общий вид:

$$\rho_{KM} = \rho_{II} + k C_M \quad (3.10)$$

где ρ_{KM} – плотность композиционного материала, кг/м³; ρ_{II} – плотность базового полотна, кг/м³; k – коэффициент размерности кг/м³.

Для анализа изменения объема волокнистой матрицы после сушки композиционного материала уравнение (3.10) можно записать в более удобном виде:

$$\rho_{KM} = \rho_{II} \left(1 + \frac{k}{\rho_{II}} \right) C_M \quad (3.11)$$

Постоянный объем волокнистой матрицы после сушки композиционного материала, что соответствует случаю, когда химическая обработка не влияет на смачиваемость волокон, отражается в уравнении 3.11 условием $k/\rho_{II}=1$. Уменьшение объема волокнистой матрицы композиционного материала, которое происходит при высокой смачиваемости модифицированных волокон, отражается условием $k/\rho_{II}>1$. Тогда при возрастании объема полотна, что соответствует тому, что химическая обработка снижает смачиваемость, – $k/\rho_{II}<1$.

Для модификации поверхности ПЭТФ волокон использовали обработку базового полотна газовой смесью, содержащей в качестве реакционных газов фтор и кислород, а в качестве инертного разбавителя – гелий. Оксифторирование базового полотна проводили при продолжительности действия реакционной смеси 0,5, 1,0, 1,5 и 2 час [170].

Базовое и модифицированное полотно пропитывали латексом сополимера винилиденхлорида и бутадиена (ДВХБ–70, 70% бутадиена и 30% винилиденхлорида) с содержанием каучука 26% (ГОСТ 9501-60 Латекс

синтетический ДВХБ-70, ТУ 38.303–04–03–90). Для регулирования степени пропитки использовали разбавленный латекс с содержанием каучука 3,5, 4,4, 6,0 и 13% масс, базовое полотно пропитывали латексом при температуре 22°C. При пропитке погруженный в латекс образец прокатывали валиком в течение 2 мин. Образец пропитанного полотна пропускали через отжимные вальцы с регулируемым зазором между валами, который контролировали с точностью ± 50 мкм. Сушку до постоянной массы образца проводили при обдуве воздухом при температуре 120°C.

Зависимости плотности композиционных материалов от степени пропитки образцов базового полотна, полученных при различном времени оксифторирования, представлены на рисунок 3.29.

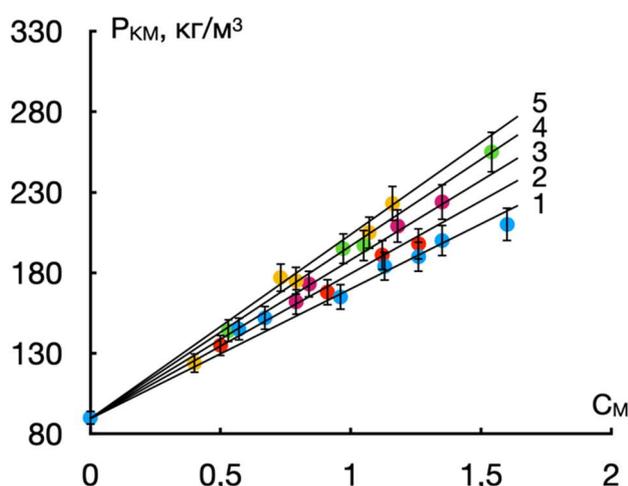


Рисунок 3.29. Зависимости плотности материалов от степени пропитки исходного (1) и оксифторированных в течение 0,5 (2), 1 (3), 1,5 (4) и 2 (5) ч полотен

Влияние степени пропитки на плотность композиционных материалов на основе необработанного и оксифторированного полотна отражается линейными зависимостями (рисунок 3.29). Для композиционных материалов, полученных пропиткой латексом не модифицированного полотна, линейная зависимость плотности от степени пропитки сохраняется до степени пропитки, равной 1,4. При степени пропитки больше 1,4 наблюдается отклонение зависимости от линейной (рисунок 3.29, зависимость 1). По сравнению с композиционными материалами на основе немодифицированного полотна для композиционных материалов, полученных пропиткой полотен с различным временем оксифторирования,

влияние степени пропитки на плотность композиционных материалов отражается линейными зависимостями (рисунок 3.29).

Линейные зависимости плотности композиционных материалов от степени пропитки описываются уравнением 3.11, что обеспечивает применения отношения k/p_{II} для оценки изменения объема волокнистой матрицы. На рисунке 3.30 представлена зависимость отношения k/p_{II} от продолжительности оксифторирования нетканого полотна.

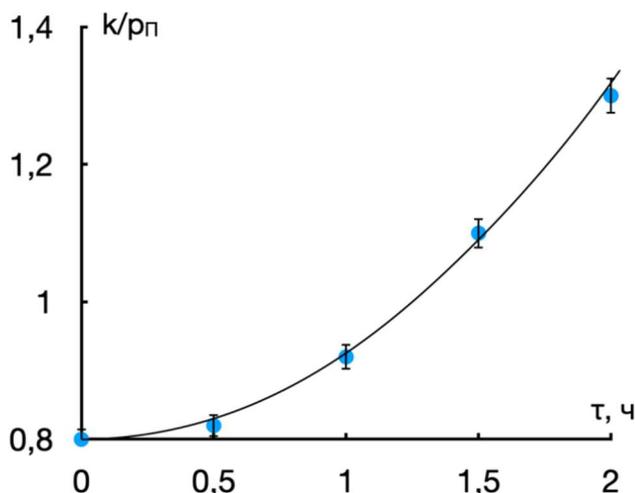


Рисунок 3.30. Зависимость отношения k/p_{II} от продолжительности оксифторирования полотна

Для композиционных материалов на основе немодифицированного полотна отношение $k/p_{II} < 1$ (рисунок 3.30). Для композиционных материалов на основе полотен, полученных при различной продолжительности оксифторирования, условие $k/p_{II} < 1$ выполняется при времени оксифторирования меньше 1,2 ч (рисунок 3.30). Как было показано выше, выполнение условия $k/p_{II} < 1$ отражает увеличение объема волокнистой матрицы в процессе сушки пропитанного полотна. Таким образом, при пропитке необработанного полотна и полотен, полученных при продолжительности оксифторирования менее 1,2 ч, прочность связи волокно–каучук недостаточна для удержания «мостиков» на поверхности волокон в процессе сушки композиционного материала. Низкая прочность связи волокно–каучук приводит к отрыву мостиков от поверхности волокон и сближение волокон не происходит. Отрыв «мостика» от поверхности волокон свидетельствует о низкой смачиваемости поверхности ПЭТФ волокон латексом. Значение отношения $k/p_{II} < 1$, полученное из зависимостей плотности

композиционных материалов от степени пропитки полотен, свидетельствует о постоянном объеме волокнистой матрицы на основе базового полотна, обработанного при продолжительности оксифторирования менее 1,2 ч, что является следствием низкой смачиваемости волокон латексом и отрывом «мостиков» от волокон.

При продолжительности оксифторирования выше 1,2 ч отношение k/p_{II} становится больше 1 (рисунок 3.30). Выполнение этого условия отражает усадку волокнистой матрицы в процессе сушки пропитанного полотна, возрастание прочности адгезионной связи каучук–волокно и сближение волокон за счет уменьшения длины «мостиков» при удалении в процессе сушки воды. По значению отношения k/p_{II} можно сделать вывод о том, что по сравнению с немодифицированными волокнами и волокнами, обработанными при продолжительности оксифторирования менее 1,2 ч, при большем времени оксифторирования смачиваемость поверхности оксифторированных волокон латексом возрастает.

Непосредственное определение смачиваемости полотна и отдельных волокон ограничено соотношением между размерами капли и волокна и цилиндрической формой последнего. Поэтому краевые углы по воде исследовали методом сидячей капли на пленках ПЭТФ, оксифторированных в режимах, аналогичных для нетканых материалов. Значения поверхностной энергии (γ) – ее полярной (γ^P) и дисперсионной (γ^D) составляющих рассчитывали по уравнениям, описанным в монографии [154], с использованием в качестве второй жидкости этиленгликоля. Полученные результаты представлены в таблице 3.2.

Полученные значения краевых углов смачивания по воде оксифторированных пленок ПЭТФ показывают, что химическая модификация существенно влияет на характеристики поверхности ПЭТФ, уменьшая краевой угол смачивания по воде до 17 раз и увеличивая поверхностную энергию в 2,5 раза. Кроме того, расчет равновесной работы адгезии воды к полимеру по уравнению Дюпре–Юнга показывает, что в результате оксифторирования эта величина возрастает до 1,5 раза.

Таблица 3.2. Зависимости краевого угла смачивания по воде ($\Theta_{\text{вода}}$), поверхностной энергии (γ), ее полярной (γ_P) и дисперсионной (γ_D) составляющих и равновесной работы адгезии воды к полимеру (A) от продолжительности модификации пленки ПЭТФ смесью 7.5% – F₂; 10% – O₂ (остальное - инертные газы)

Тип образца	$\Theta_{\text{вода}}, ^\circ$	$\gamma_D,$ мДж/м ²	$\gamma_P,$ мДж/м ²	$\gamma,$ мДж/м ²	$A,$ кДж/м ²
ПЭТФ исходный	67±5	19,4	17,5	36,9	100,5
ПЭТФ, оксифторированный 0,5 ч	15±4	0,8	91,9	92,9	145,2
ПЭТФ, оксифторированный 1 ч	10±3	0,8	91,9	92,7	145,5
ПЭТФ, оксифторированный 3 ч	8±3	1,1	89,8	90,9	145,5

Для оценки смачиваемости исходного и оксифторированного ПЭТФ латексом проведены эксперименты на пленке ПЭТФ толщиной 25 мкм производства АО «ТАСМА» (г. Казань), оксифторированной смесью 7.5 % – F₂; 10 % – O₂ (остальное - инертные газы) в течение 1,5 ч. Результаты по определению краевого угла смачивания латексом с 5 % масс. содержанием каучука ДВХБ-70 представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Значения краевого угла смачивания поверхности ПЭТФ водой ($\Theta_{\text{вода}}$) и латексом ДВХБ-70 ($\Theta_{\text{латекс}}$)

Образец	Краевой угол смачивания Θ , град	
	$\Theta_{\text{вода}}$	$\Theta_{\text{латекс}}$
ПЭТФ исходный	67±5	54±4
ПЭТФ, оксифторированный 1,5 ч	9±3	11±4

Полученные данные показывают, что краевые углы смачивания водой и латексом как исходной, так и оксифторированной пленок ПЭТФ различаются. Однако эти различия незначительны, что видно по фотографиям капель на поверхности полимерных пленок (рисунок 3.31).

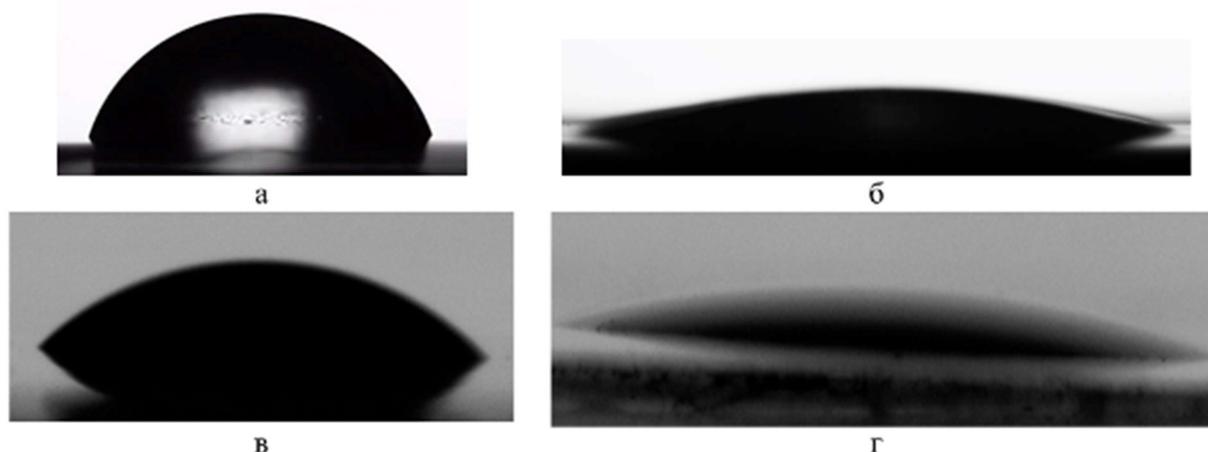


Рисунок 3.31. Вид профиля капель: дистиллированной воды на исходном (а) и оксифторированном (б) ПЭТФ; 5 % водного раствора латекса на исходном (в) и оксифторированном (г) ПЭТФ

Полученные экспериментальные данные показывают, что поверхность исходного ПЭТФ лучше смачивается латексом, чем водой. С другой стороны, оксифторированная пленка ПЭТФ лучше смачивается водой, чем латексом. В целом смачиваемость исходного и оксифторированного ПЭТФ водой и латексом имеет сходный характер, что объясняет наблюдаемые закономерности в изменении степени пропитки латексом по мере увеличения продолжительности оксифторирования нетканого полотна.

Зависимости воздухопроницаемости обработанных материалов на основе полотен с различной продолжительностью оксифторирования от степени пропитки представлены на рисунке 3.32.

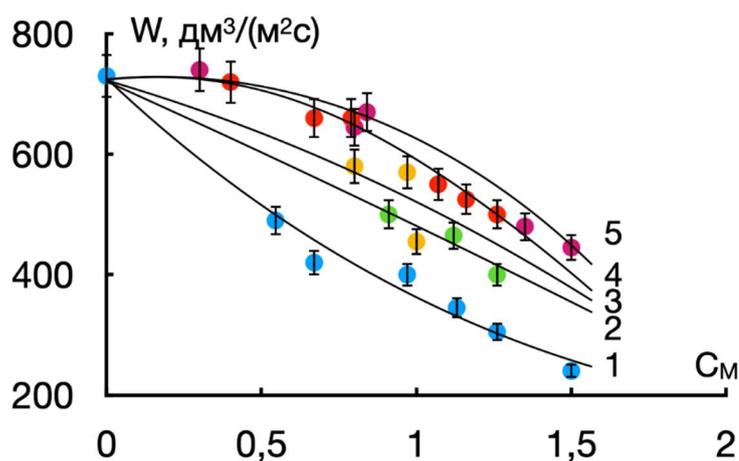


Рисунок 3.32. Влияние степени пропитки на воздухопроницаемость пропитанных латексом и высушенных при 120°C материалов на основе исходного (1) и оксифторированных полотен, полученных при продолжительности химической модификации 0,5 (2), 1,0 (3), 1,5 (4) и 2,0 (5) ч

При равной степени пропитки материалы на основе оксифторированных полотен в сравнении с исходным полотном имеют более высокие значения воздухопроницаемости W , которые зависят от продолжительности химической модификации (рисунок 3.32, зависимости 2-5). Для пропитанных материалов на основе исходного и химически обработанных в течение 0,5 и 1 ч полотен влияние C_M на W отражается линейными зависимостями (рисунок 3.32, зависимости 1-3), которые свидетельствуют о монотонном снижении W по мере роста C_M . Для пропитанных материалов на основе полотен, оксифторированных в течение 1,5 и 2,0 ч, при $C_M < 0,6$, W практически не изменяется и близок к W исходного полотна (рисунок 3.32, зависимости 4 и 5), а при $C_M > 0,6$ наблюдается резкое снижение W (рисунок 3.32, зависимости 4 и 5).

По сравнению с обработанными материалами на основе оксифторированных полотен воздухопроницаемость композиционных материалов на основе исходного полотна уменьшается быстрее по мере возрастания степени пропитки, что оценивается тангенсом угла линейной зависимости (рисунок 3.32, зависимости 1-3). Такой результат можно объяснить тем, что частицы каучука концентрируются на поверхности волокон в местах, по которым движется поток воздуха. Меньший угол линейных зависимостей воздухопроницаемости от степени пропитки полотен, оксифторированных в течение 0,5 и 1,0 ч (рисунок 3.32, зависимости 2 и 3), показывает, что при равной степени пропитки частицы каучука распределяются не только между «блоками», по которым воздух переносится, но и в «блоках», по которым воздух не течет. При степени пропитки менее 0,6 в композиционных материалах на основе полотен, оксифторированных в течение 1,5 и 2,0 ч, частицы каучука концентрируются, в основном, в «блоках» и в меньшей степени между «блоками» (рисунок 3.33, а и б). При степени пропитки больше 0,6 частицы каучука заполняют пространство между «блоками», (рисунок 3.33б), что отражается значительным снижением воздухопроницаемости (рисунок 3.32, зависимости 4 и 5).

Оксифторирование не только увеличивает смачивание поверхности волокон водой, о чем свидетельствует уменьшение краевого угла с 67,2 для исходного

ПЭТФ до 8° для ПЭТФ, оксифторированного в течение 3 ч (таблица 3.2). Следует отметить, что краевой угол смачивания водным раствором латекса ПЭТФ пленки близок к краевому углу смачивания дистиллированной водой и имеет значения 57° и 64° (таблица 3.3), соответственно. Полученный результат позволяет оценивать смачиваемость волокон нетканого материала латексом по результатам исследования смачиваемости ПЭТФ пленок водой (таблица 3.2).

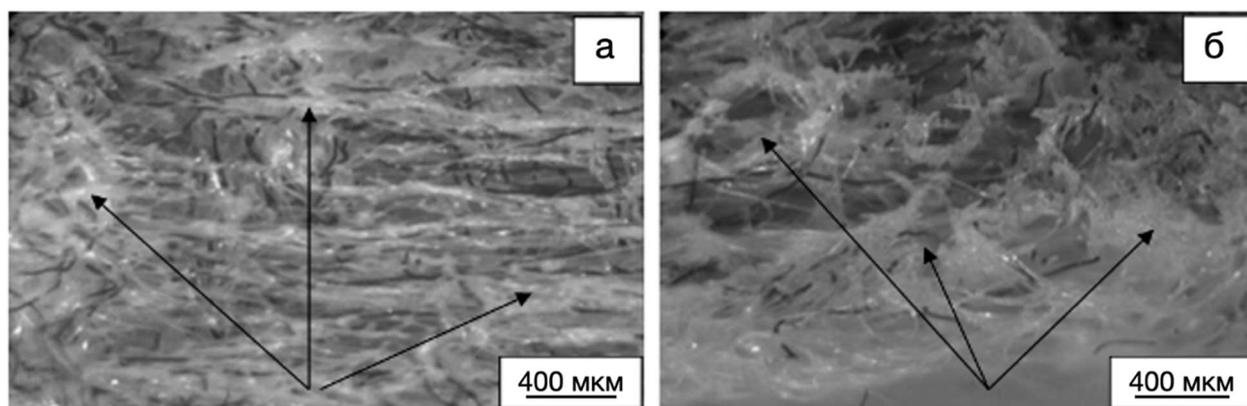


Рисунок 3.33. Микрофотографии поперечного среза пропитанных материалов, полученных оксифторированием нетканого полотна в течение 2 ч и степенью пропитки 0,4 (а) и 1,2 (б) (на рисунке слева (а) стрелками показаны «блоки», в которых концентрируются частицы каучука, на рисунке справа (б) стрелками показано пространство между «блоками», в котором концентрируются частицы каучука)

Кроме того, оксифторирование за счет полярной составляющей увеличивает поверхностную энергию, которая практически не зависит от продолжительности химической обработки в диапазоне 0,5-3,0 ч (таблица 3.2). При продолжительности оксифторирования 0,5 и 1,0 ч модифицируются отдельные участки поверхности ПЭТФ волокон, что приводит к распределению частиц каучука в объеме «блоков», и части частиц между «блоками», представляющими собой ориентированные параллельно поверхности полотна волокна линейной плотности 1,7 текс, переплетенные волокнами линейной плотности 0,33 и 0,4 текс. Такое распределение частиц отражается линейными зависимостями воздухопроницаемости от степени пропитки (рисунок 3.32, зависимости 2 и 3).

Оксифторирование всей поверхности волокон достигается при продолжительности обработки более 1,5 ч, что отражается концентрированием частиц каучука в «блоках» и в свободном пространстве между «блоками» (рисунок 3.33а). При этом концентрирование частиц в «блоках» не влияет на

усадку исходного полотна, составляющего волокнистую матрицу пропитанного материала. При степени пропитки более 0,6 часть частиц остается в пространстве между «блоками» и образует мостики между волокнами, которые имеют высокую подвижность по сравнению с волокнами в «блоках». Сближение волокон между «блоками», химическая обработка которых увеличивает прочность связи между волокнами и частицами каучука, приводит к усадке волокнистой матрицы, концентрированию частиц каучука между «блоками» (рисунок 3.33б) и снижению проницаемости воздуха (рисунок 3.32, зависимости 4 и 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны научно обоснованные технологические решения, обеспечивающие получение нетканых полотен с коэффициентом пористости не менее 0,9 и высоким сопротивлением растяжению и сжатию для применения в процессах массопереноса газов и жидкостей. Разработанные способы термомеханической и термической обработки продувом полотна в комбинации с химической модификацией позволяют пропиткой латексом получать модифицированные волокнистые материалы с регулируемым распределением частиц каучука на поверхности волокон и в пространстве между ними при сохранении высокой пористости пропитанного материала (более 0,8).

2. Установлено, что термомеханическая и термическая обработка продувом нагретым воздухом полотен из смеси синтетических волокон позволяет получать модифицированные нетканые материалы с заданным распределением пор по размерам, определяемым оптимизированными режимами обработки.

Температура вала по-разному влияет на воздухо- и водопроницаемость обработанных материалов. Так, при увеличении температуры вала наблюдается непрерывное снижение воздухопроницаемости, в то время как водопроницаемость начинает снижаться при температуре вала выше 190°C. Различное действие температуры вала на воздухо- и водопроницаемость обработанных материалов отражает тот факт, что по сравнению с переносом воздуха перенос воды происходит преимущественно по порам, которые образуются между волокнами в пространстве между «блоками» обработанных материалов. Движение потока воды в модифицированных материалах в форме отдельных струй отражает то, что уменьшение пористости между «блоками» материала достигается только при относительно высокой температуре обработки, а при температуре вала меньше 175°C после выхода полотна из зоны термомеханического воздействия происходит восстановление пористой структуры.

3. Реализовано увеличение сопротивления на начальной стадии растяжения в 200-300 раз и повышение в 2-4 раза прочности при разрыве модифицированных материалов в зависимости от режимов термомеханической и термической обработки продувом по сравнению с исходным нетканым полотном на основе трехкомпонентной смеси волокон за счет скрепления полиэфирных волокон легкоплавкой оболочкой бикомпонентного волокна.

При термомеханической модификации деформация сжатия определяется температурой и скоростью обработки, при использовании термической обработки – температурой воздуха и продолжительностью продува, увеличение которых приводит к снижению деформации сжатия исходного полотна в 1,5-2 раза.

4. Для увеличения смачиваемости полиэфирных волокон нетканого полотна разработан метод поверхностной химической обработки полотна смесью фтора, кислорода и инертных газов. Показано, что степень модификации исходного полотна с ростом продолжительности обработки газовой смесью состава F_2 – 7,5 %; O_2 – 10 %, (остальное - инертные газы - He и N_2) закономерно возрастает. Установлена оптимальная продолжительность оксифторирования исходного полотна на основе смеси полиэфирных волокон различной линейной плотности (1,5 ч), при которой частицы латекса в пропитанном материале преимущественно адсорбируются на поверхности волокон. Модификация волокон нетканого материала оксифторированием эффективна для областей применения, где необходимо достижение высоких степеней пропитки латексом.

5. Методами сканирующей электронной микроскопии и энерго-дисперсионного анализа, а также ИК-спектроскопии показано, что поверхностное оксифторирование нетканого полотна приводит к формированию в макромолекулах поверхностного слоя полярных групп CHF , $C=O$ и $C(=O)-OH$, способствующих увеличению смачиваемости волокон, о чем свидетельствуют снижение краевого угла смачивания с 67 до 8° и рост поверхностной энергии с $36,9$ до $92,7$ мДж/м², при сохранении целостности и структуры переплетения волокон в модифицированных нетканых полотнах.

6. Научные и технологические результаты диссертации внедрены на предприятии АО «МОНТЕМ», г. Москва. Акт внедрения представлен в приложении А диссертации.

Предложенные способы термомеханической и термической обработки нетканого иглопробивного полотна обеспечивают получение устойчивого к деформациям растяжения и сжатия универсального материала общего назначения.

Материал зарегистрирован Декларацией о соответствии ЕАЭС N RU Д-RU.АЯ58.В.00014/18 Евразийского экономического союза и выпускается с 2018 года в соответствии с ТУ № 13.95.10-003-35241579-2018 «Полотно нетканое иглопробивное»

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. P. D. Dubrovski, M. Brezocnik The modelling of porous properties regarding PES/CV-blended nonwoven wipes *Fibers. Polym.* 2012. V.13. P.363–370
2. 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
3. Dubrovski P. D., Brezocnik M. The modelling of porous properties re-garding PES/CV-blended nonwoven wipes//*Fibers and Polymers.* 2012. V.13. №4. P.363–370
4. Azimian M., Kühnle C., Wiegmann A. Design and optimization of fibrous filter media using lifetime multipass simulations//*Chem. Eng. Technol.* 2018; 41(5): 928–935
5. Pan Z., Liang Y., Tang M., Sun Z., Hu J., Wang J. Simulation of performance of fibrous filter media composed of cellulose and synthetic fibers//*Cellulose.* 2019; 26(5): 7051–7065
6. Tejyan S., Patnaik A., Singh T. N.I.T. Hamirpur, Sanaa S. Performance of Needle-Punching Lining Nonwoven Fabrics and their Thermal Insulation Properties//*J. Basic. Appl. Sci. Res.* 2011. V.1. №12. P.3513-3524
7. Dieckmann E., Onsiog R., Nagy B., Sheldrick L., Cheeseman C. Valorization of Waste Feathers in the Production of New Thermal Insulation Materials// *Fibers and Polymers* 2020. V.21. №12. P.3009-3915]
8. Qurishee M. Application of geosynthetics in pavement design//*Int. Res. J. Eng. Technol.* 2017. V.4. №7. P.1–7
9. Alimohammadi H., Schaefer V. R., Zheng J., Li H. Performance evaluation of geosynthetic reinforced flexible pavement: a review of full-scale field studies// *Inter. J. Pavement Res. Technol.* 2021. V.14. №1. P.30–42
10. Anusudha V., Sunitha V., Mathew S. Performance of coir geotextile reinforced subgrade for low volume roads//*Inter. J. Pavement Res. Technol.* 2021. V.14. №2. P.213–221
11. Thirumurugan V., Kumar M. R. Design of an Instrument to Determine the Acoustic Characteristics of Non Wovens Made from Recycled Polyester, Jute and Flax//*Fibers and Polymers.* 2020. V.21. №12. P.3009-3015
12. Gao B., Zoo L., ZuoB. Sound absorption properties of spiral vane electrospun PVA/nano particle nanofiber membrane and non-woven composite material//*Fibers Polym.* 2016; 17(7): 1090–1096
13. 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
14. Nithin S., Rajagopal K., Veeraragavan A. State-of-the Art Summary of Geosynthetic Interlayer Systems for Retarding the Reflective Crack-ing//*Indian Geotechnical J.* 2015. V.45. №4. P.472–487

15. Nega B. F., Pierce R. S., Yi X., Liu X. Characterization of Mechanical and Damping Properties of Carbon/Jute Fibre Hybrid SMC Compo-sites//Appl. Composite Materials. 2022. V.29. №10. P.1637–1651
16. Datta M. Geotechnology for Environmental Control at Waste Disposal Sites//Indian Geotechnical J. 2012; 42(1): 1–36
17. Neznakomova M., S. Boteva S., Tzankov L., Elhag M. Non-woven Tetile Materials from Waste Fibers for Cleanup of Waters Polluted with Petroleum and Oil Products//Earth Systems and Environment. 2018; 2(3): 413–420
18. Amid H., Mazé B., Flickinger M. C., Pourdeyhimi B. Hybrid adsorbent nonwoven structures: a review of current technologies//J. Mater. Sci. 2016; 51(9): 4173–4200
19. Adebajo MO, Frost RL, Klopogge JT et al (2003) Porous materials for oil spill cleanup: a review of synthesis and absorbing properties. J Porous Mater 10:159–170. <https://doi.org/10.1023/A:1027484117065>
20. D. V. Grashchenkov and L. V. Chursova, “Strategy for the development of composite and functional materials,” *Aviats. Mater. Tekhnol.*, No. S. 231 – 242 (2012). URL: <http://www.journal.viam.ru> (date accessed: 08/16/2021)
21. Wu G, Yang HY, Chen HZ, Yuan F, Yang LG, Wang M, Fu RJ (2007) Novel porous polymer electrolyte based on polyacrylonitrile. *Mater Chem Phys* 104:284–287
22. Huang X (2011) Development and characterization of a bilayer separator for lithium ion batteries. *J Power Sources* 196:8125–8128
23. Huang X (2011) Separator technologies for lithium-ion batteries. *J Solid State Electr* 15:649–662
24. Dubrovski P. D., Brezocnik M. The modelling of porous properties regarding PES/CV-blended nonwoven wipes//Fibers and Polymers. 2012. V.13. №4. P.363–370
25. Thirumurugan V., Kumar M. R. Design of an Instrument to Determine the Acoustic Characteristics of Non Wovens Made from Recycled Polyester, Jute and Flax//Fibers and Polymers. 2020. V.21. №12. P.3009–3015
26. Bais-Singh S, Goswami BC. Theoretical determination of the mechanical response of spun-bonded nonwovens. *J Text Inst.* 1995;186(2):271-88
27. Bais-Singh S, Goswami BC. Theoretical determination of the mechanical response of spun-bonded nonwovens. *J Text Inst.* 1995;186(2):271-88
28. Перепёлкин К.Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности // *Российский химический журнал* - 2002. - №1, с. 31-48
29. Sajed F, Mehdi H. Thermal and morphological aspects of silver decorated halloysite reinforced polypropylene nanocomposites. *J Therm Anal Calorim.* 2017;130:2069–78

29. Study on Morphology, Thermal and Rheological Properties of Polypropylene/Poly(trimethylene terephthalate) Polyblend Fibers Mohammad Reza HabibolahZargar, AtefehGhaffarian, Amin Ebrahimzade Ahmad Mousavi Shoushtari *Fibers and Polymers* volume21, pages2753–2768 (2020)
30. Айзенштейн Э.М. Полиэфирное волокно с пониженной горючестью [Электронный ресурс] / Э.М. Айзенштейн, - Режим доступа: <http://www.textileclub.ru>. Дата обращения: 06. 04. 2011
31. Перепелкин, К.Е. Волокна и волокнистые материалы: путь от XX в XXI век / К.Е. Перепелкин// Вестн. СПГУТД. – 2003. - № 9. – С.47-73
32. Hasan K, Pervez M, Talukder M, Sultana M, Mahmud S, Meraz M, Bansal V, Genyang C (2019) A novel coloration of polyester fabric through green silver nanoparticles (GAgNPs@ PET). *Nanomaterials* 9(4):1–13
33. Севостьянов А.Г., Севостьянов П.А. Оптимизация механико-технологических процессов текстильной промышленности. - М.: Легпромбытиздат, 1991. - 255 с.
34. E. M. Aizenshtein Nonwoven Materials: Production and Use Based on Materials from the International Show and Scientific Conference on Nonwoven Materials in Geneva//*Fibre Chemistry* volume37, pages307–314 (2005)
35. Kane, F. (2009). Nonwovens in smart clothes and wearable technologies. *InSmartClothesandWearableTechnology* (pp. 156–182)
36. V. A. Dubovitskii, A. E. Polyakov, K. A. Polyakov& T. P. Bordovskaya Modernization of self-feeder of carding machine for production of nonwoven materials//*Fibre Chemistry* volume43, pages168–173 (2011) ElsevierLtd. <https://doi.org/10.1533/9781845695668.2.156>
37. A. E. Polyakov, E. M. Filimonova& A. V. Chesnokov Upgrading Automatic Control of a Complex Electromechanical System for Production of Synthetic Yarns and Nonwoven Materials//*Fibre Chemistry* volume48, pages349–352 (2016)
38. K. E. Razumeev, E. Yu. Kalyamina, V. A. Aniskova, N. E. Fedorova, M. A. Egorova& A. A. Kozlov Production of Technical Nonwoven Materials//*Fibre Chemistry* volume55, pages125–128 (2023)
39. V. A. Svistsunov, A. V. Genis& D. M. Rein Improving the properties of fibrous materials prepared by the aerodynamic spinning method//*Fibre Chemistry* volume18, pages298–300 (1987)
40. V. A. Aniskova and R. V. Loshkarev, “Non-woven building materials,” *Nauch. Zh.*, No. 8(31), 4 – 7 (2018). DOI: 35589754
41. A. P. Sergeenkov Non-woven materials in progress *Polimer. Mater.*, № 2, 36 – 42 (2018).
42. Comparative investigation of molded thickness and surface density on the structures and mechanical properties of lightweight reinforced thermoplastic composites Xun Fang, Chunyin Shen &Gance Dai *Fibers and Polymers* volume18, pages303–312 (2017)

43. Simone Gramsch, Axel Klar, Günter Leugering, Nicole Marheineke, Christian Nessler, Christoph Strohmeyer & Raimund Wegener Aerodynamic web forming: process simulation and material properties//*Journal of Mathematics in Industry* 6, № 13 (2016)
44. G. S. Mazhirina, P. A. Butyagin, L. A. Zaitseva, T. A. Safonova, Yu. I. Rzhvtseva & N. A. Fokina Development of filter materials with antimicrobial drugs for air filters//*Fibre Chemistry* volume 43, pages 306–311 (2011)
45. Mani Senthilkumar, M. B. Sampath & T. Ramachandran Moisture Management in an Active Sportswear: Techniques and Evaluation—A Review Article//*Journal of The Institution of Engineers (India): Series E* volume 93, pages 61–68 (2012)
46. Ki-Young Kim, Song Jun Doh, Jung Nam Im, Won Young Jeong, Hyo Jin An & Dae Young Lim Effects of binder fibers and bonding processes on PET hollow fiber nonwovens for automotive cushion materials//*Fibers and Polymers* volume 14, pages 639–646 (2013)
47. H., Bensalah, H., Echaabi, J., Bouhfid, R., Qaiss, A.: Fabrication, characterization and modelling of laminated composites based on woven jute fibres reinforced epoxy resin. *Mater. Des.* 68, 104–113 (2015)
48. Semlali Aouragh Hassani, F.-Z., Ouarhim, W., Bensalah, M.O., Essabir, H., Rodrigue, D., Bouhfid, R., el Qaiss, A.K.: Mechanical properties prediction of polypropylene/short coir fibers composites using a self-consistent approach. *Polym. Compos.* 40, 1919–1929 (2019)
49. Hooman Amid, Benoît Mazé, Michael C. Flickinger & Behnam Pourdeyhimi Hybrid adsorbent nonwoven structures: a review of current technologies//*Journal of Materials Science* volume 51, pages 4173–4200 (2016)
50. Mokhtari F, Cheng Z, Raad R, Xi J, Foroughi J (2020) Piezofibers to smart textiles: a review on recent advances and future outlook for wearable technology. *J Mater Chem A* 8(19):9496–9522
51. Hend Ahmed, Meram S. Abdelrahman, Naser G. Al-Balakocy, Zhen Wen & Tawfik A. Khattab Preparation of Photochromic and Photoluminescent Nonwoven Fibrous Mat from Recycled Polyester Waste// *Journal of Polymers and the Environment* 30, pages 5239–5251 (2022)
52. Can Ge, Duo Xu, Heng Du, Ze Chen, Jingyu Chen, Zhuoer Shen, Weilin Xu, Qian Zhang & Jian Fang Recent Advances in Fibrous Materials for Interfacial Solar Steam Generation//*Advanced Fiber Materials* volume 5, pages 791–818 (2023)
53. Guler E (2017) A. N. Marycheva, T. A. Guzeva, P. M. Pe, L. K. Tun, and G. V. Malysheva, “Reinforcing fillers for polymer composite based on organic unwoven materials,” *Polym. Sci. Ser. D* 12, 170–173 (2019).
54. C. Roedel, S. S. Ramkumar, Surface and Mechanical Property Measurements of H Technology Needle-Punched Nonwovens. *Textile Research Journal* (2003) 73(5) 381–385

55. E. A. Kosenko, N. I. Baurova, and V. A. Zorin, The development of natural-like polymer composite materials with liquid matrix and their use in mechanical engineering *Polym. Sci. Ser. D* 13, 341–344 (2020)
56. A. G. Timofeeva & N. I. Baurova Prospects for the Use of Secondary Nonwoven Materials as a Reinforcing Filler for Composites in Mechanical Engineering//*Polymer Science, Series D* volume16, pages648–650 (2023)
57. Nagendra Anantharamaiah, Katharina Römpert, HoomanVahediTafreshi& Behnam Pourdeyhimi A novel nozzle design for producing hydroentangled nonwoven materials with minimum jet-mark defects//*Journal of Materials Science* volume42, pages6161–6170 (2007)
58. F. Hajiani, S. M. Hosseini, N. Ansari & A. A. A. Jeddi The influence of water jet pressure settings on the structure and absorbency of spunlace nonwoven//*Fibers and Polymers* volume11, pages798–804 (2010)
59. Myoung-Ok Kim & Tae Young Park The manufacture and Physical properties of Hanji Composite nonwovens utilizing the Hydroentanglement process//*Fibers and Polymers* volume17, pages932–939 (2016)
60. ParthaSikdar, Shafiqul Islam, AvikDhar, Gajanan Bhat, Doug Hinchliffe & Brian Condon Barrier and mechanical properties of water-based polyurethane-coated hydroentangled cotton nonwovens//*Journal of Coatings Technology and Research* volume19, pages1255–1267 (2022)
61. Beltran R, Wang L, Wang X (2006) Mill specific prediction of worsted yarn performance mill specific prediction of worsted yarn. *J Text Instit* 97(1):11–16.
62. Zhenglei He, Jie Xu, Kim Phuc Tran, SébastienThomassey, Xianyi Zeng &Changhai Yi Modeling of textile manufacturing processes using intelligent techniques: a review//*The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* volume116, pages39–67 (2021)
63. Shujie Zhang, Lisong Fu, Zhaowei Yang, Mengke Jing, Ziwei Zhang, Shijian Xiang &Rui Wang Response Surface Methodology for Optimizing the Preparation Process of Cellulose Acetate/Polylactic Acid Nonwoven Surgical Gown Material//*Fibers and Polymers* volume22, pages928–935 (2021)
64. Adanur S, Liao T. Fiber arrangement characteristics and their effects on nonwoven tensile behavior. *Tex Res J.* 1999;69(11):816-24. Pourdeyhimi B., Dent R. Measuring fiber orientation in nonwovens, Part IV: Flow field analysis// *Text Res J.* 1997. V.67. №3. P.181–190
65. AmiotM., Lewandowski M., Leite P., Thomas M., Perwuelz A. An evaluation of fiber orientation and organization in nonwoven fabrics by tensile, air permeability and compression measurements//*J. Materials Sci.* 2014. V.49. №5. P. 52–61
66. Klar A, Maringer J, Wegener R. A smooth 3D model for fiber lay-down in nonwoven production processes. *KinetRelat Models.* 2012;5(1):57-112.

67. Roy R., Ishtiaque S. M. Influence of Punching Parameters on Fibre Orientation and Related Physical and Mechanical Properties of Needle Punched Nonwoven//Fibers and Polymers 2019. V.20. №3. P. 191–198
68. Raina A, Linder C. A homogenization approach for nonwoven materials based on fiber undulations and reorientation//J. Mech. Phys. Solids. 2014;65:12-34
69. Hearle J.W.S., Purdy A.T. The structure of needle punched fabric//Fibre Sci. Technol. 1971. V.4. №2. P.81–100
70. Komori T., Makishima K. Estimation of fiber orientation and length in fiber assemblies//Text. Res. J. 1978. V.48. №6. P. 309-312
71. Pourdeyhimi B., Dent R., Davis R. Measuring fiber orientation in nonwovens, Part III: Fourier Transform//Text Res J. 1997.V.67. №2. P.143–151
72. Pourdeyhimi B., Dent, R., Jerbi A., Tanaka S., Deshpande A. Measuring fiber orientation in nonwovens, Part V: Real webs//Text. Res. J. 1999. V.69. №3. P. 185–192
73. Alkemper J., Voorhees P.W. Three-dimensional characterization of dendritic microstructures//Acta Mater. 2001. V.49. №5. P.897–902
74. Aydilek A.H., Oguz S.H., Edil T.B. Digital image analysis to determine pore opening size distribution of nonwoven geotextiles//J. Comput Civil Eng. 2002. V.16. №4. P.280–290
75. Ghassemieh E., Acar M., Versteeg H.K. Micro-structural analysis of non-woven fabrics using scanning electron microscopy and image processing. Part 2: Application to hydroentangled fabrics//Proc. Inst. Mech. Eng. Part L. 2002. V.216. №3. P.199–207
76. Fan S., Zhang L., Xu Y., Cheng L., Lou J., Zhang J., Yu L. Microstructure and properties of 3D needle-punched carbon/silicon carbide brake materials//Compos. Sci. Technol. 2007. V.67. №11-12. P.2390–2398
77. Maity S, Singha K. Structure–property relationships of needle-punched nonwoven fabrics//Frontiers in Science: 2012; 2: №6. 226-234.
78. P. D. Dubrovski & M. Brezocnik Forming of the pore structure of needlepunch materials//Fibre Chem. 2008. T. 40.№5. C. 464.
79. Hearle J.W.S., Sultan M.A.I., Choudhari T.N. A study of needled fabrics. Part II: Effects of the needling process//J. Text. Inst. 1968. V.59. №2. P.103–116.
80. Косова Р.А. Влияние плотности прокалывания на прочность нетканого материала//Текстильная промышленность. 1972. №6. С.53.
81. Анненкова И.Н., Бокова Е.С., Дедов А.В. Влияние плотности иглопрокалывания на сопротивление материалов деформации//Хим. волокна. 2010. №3. С.50-53
82. Дедов А. В. Эффективность иглопрокалывания волокнистых материалов//Хим. технология. 2010. №8. с. 489-492.

83. Marion Amiot, Maryline Lewandowski, Pierre Leite, Marc Thomas, Anne Perwuelz. An evaluation of fiber orientation and organization in nonwoven fabrics by tensile, air permeability and compression measurements//*J. Mater. Sci.* 2014. V.49. P.52–61
84. Dedov A.V., Nazarov V. G. Mechanical Properties of Composite Materials Based on Latex-Impregnated Needle-Punched Nonwoven Fabrics from Fibers of Different Nature//*Inorganic Materials: Appl. Research*J. 2018. V. 9. №1. P.47–51].
85. Гусев В.Е., Барабанов Г.Л. Методы повышения прочности иглопробивных нетканых материалов//*Текстильная промышленность.* 1970, №3.С.52-54.
86. Семенов В.А. Прочность нетканого материала//*Изв. вузов. Технология текстильной промышленности.* 2000. №2. С.34-38.
87. Барабанов Г.Л., Хорохонов М.А. Прочность иглопробивных нетканых материалов из волокон с резко отличающейся линейной плотностью//*Изв. вузов. Технология текстильной промышленности.* 2002, № 3. С.267-272
88. С. Мюллер Новые технологии тепловой обработки нетканых материалов на сушильно-ширильных машинах//*Нетканые материалы продукция оборудование технологии* 2008 №6. С. 14-18
89. Email Y., Cho G. Sound absorption and viscoelastic property of acoustical automotive nonwovens and their plasma treatment//*Fibers Polym.* 2010. V.11. № 5. P. 782–789
90. Amid H., Michael C. Hybrid adsorbent nonwoven structures: a review of current technologies//*J. Mater. Sci.* 2016, V.51. №9. P 4173–4200
91. Horrocks A.R. Flame-retardant finishing of textile. *Rev. Prog. Color* 1986; 16: 62-101
92. L'. Černáková, D. Kováčik, A. Zahoranová, M. Černák& M. Mazúr Surface Modification of Polypropylene Non-Woven Fabrics by Atmospheric-Pressure Plasma Activation Followed by Acrylic Acid Grafting//*Plasma Chemistry and Plasma Processing.* 2005. V.25. P.427–437
93. Е.А. Сергеева, Н.В. Тихонова, А.Р. Юсупова Использование плазмомодифицированных геотекстильных материалов в укреплении слабых оснований дорожных одежд//*Изв. вузов. Технология текстильной промышленности.* 2021. N.392. №2. С.176-188
94. H. S. Kim. Orthotropic theory for the prediction of mechanical performance in thermally point-bonded nonwovens//*Fibers Polym.* 2004. V.5. P.139–144
95. D. S. Keller, D. L. Branca, O. Kwon. Characterization of nonwoven structures by spatial partitioning of local thickness and mass density//*J. Mater. Sci.* 2012. V.47. P.208–226
96. B. P. Makarov, M. V. Shablygin, A. Yu. Matrokhin& M. P. Mikhailova A Method for Producing Nonwoven Fabric Based on Arselon Fiber for Filtration of Air Mixtures//*Fibre Chem.* 2020. V.51. P.437–439

97. Zobel, S., Maze, B., Tafreshi, H.V., Wang, Q., and Pourdeyhimi, B. Simulating Permeability of 3-D Calendered Fibrous Structures//Chem. Engineering Sci. 2007. V.62. P. 6285
98. Cui X. The Effect of Singeing Calendering Processing on Properties of Filter Needled Nonwoven Fabrics//Advanced Materials Research. 2014 V. 864-867. P. 605-612
99. DraganaKopitar, ZenunSkenderi, Budimir Mijovic Study on the Influence of Calendaring Process on Thermal Resistance of Polypropylene Nonwoven Fabric Structure//J. Fiber Bioengineering and Informatics. 2014. V.7. №1. P.1–11
- 100.Копитар D, Skenderi Z, Rukavina T. Impact of calendering process on nonwoven geotextiles hydraulic properties//Textile Research J. 2014. №.1. P.69-80.
- 101.Sakthivel S., EzhilAnban J.J., Ramachandran T. Development of Needle-Punched Nonwoven Fabrics from Reclaimed Fibers for Air Filtration Applications//J. Engineered Fibers and Fabrics 2014. V.9. №1. P.149-154
- 102.Nazarov V.G., Ivanov L.A., Dedov A.V., Bokova E.S., Statnik E.S. Gradient non-woven fabrics with a modified surface nanolayer for water filtration in construction industry. Nanotechnologies in construction. 2023; 15(2). P. 117–123. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-117-123>
- 103.Куличенко А. В. Диссертация на соискание уч. степени д.т.н. «Разработка моделей и экспериментальных методов изучения воздухопроницаемости текстильных материалов», СПб, 2005
- 104.Смит А., Прикладная ИК спектроскопия, «Мир», М., 1982
- 105.Wawszczak, W. andStrzemboasz, W. (2004), "Experimental and Theoretical Diffusion Modelling of Gas Filtration Processes", Research Journal of Textile and Apparel, Vol. 8 No. 1, pp. 38-42
- 106.Nazarov V.G., Dedov A.V., Evdokimov A.G. Nonwoven Needle-Punched Materials with High Tensile Strength // Fibre Chemistry, 2022, 54(4), pp. 248–251
- 107.Дедов А.В.//Химическая технология. 2006. №10. С. 16-18.
- 108.Дедов А.В.//Химическая технология.2007. Т.8. №8. С. 356-359.
- 109.Дедов А.В.//Пласт. массы. 2006. №4. С. 33-35.
- 110.Дедов А.В.// Пласт. массы. 2007. №1. С. 7-10.
- 111.Браславский В.А. Капиллярные процессы в текстильных материалах. М. Легпромбытиздат. 1987. 112 с.
- 112.Dedov A.V. Sorption characteristics of needle-punchand and modified materials//Fibre chemistry. 2007. Т.39. №1. p. 52-55. ,
- 113.Dedov A.V. Determination of the sorption capacity of needle-punchand material//Fibre chemistry. 2009. Т.41. №4. p. 248-250. ,
- 114.Hearle J., Purdy A.T.// Fibre Sci. Technol. 1971. V.4. №2. p. 81–100. ,
- 115.Hassenboehler, C.B.//Textile Res. J. 1984. V.54. №4. p. 252-261. ,

116. Ghassemieh E., Acar M., Versteeg H.K. // Proc. Inst. Mech. Eng. Part L. 2002. V.216. №3. p. 199–207. ,
117. Fan S., Zhang L., Xu Y., Cheng L., Lou J., Zhang J., Yu L. // Compos. Sci. Technol. 2007. V.67. №11-12. p. 2390–2398
118. Трещалин М.Ю., Мухамеджанов А.А., Мандрон В.С., Трещалина А.В. Производства и методы испытаний нетканых материалов. М.: МАТГР. 2008. -147 с.
119. Шейдеггер А.Э. Физика течения жидкостей через пористые среды. М. Ижевск. 2008. 250 с.
120. Москалев П.В., Шитов В.В. Математическое моделирование пористых систем. М. Физматлит. 2007. 120 с.
121. Dedov A.V. // Fiber Chemistry 2009. V.41. № 51. С. 43-45.
122. Cincik E., Кос Е. // Textile Research Journal. 2012. V.82. №5. P. 430-442.
123. Sakhivel S., Ezhil J., Ramachandran T. // Journal of Engineered Fibers and Fabrics 2014. V.9. №1. P 149-154.
124. Dedov A.V., Evdokimov A.G., Nazarov V.G. Air permeability of processed nonwoven needlepunched material of complex composition // Fibre Chemistry, 2018, 50(2), pp. 91–95.
125. Evdokimov A.G., Dedov A.V., Nazarov V.G. Air Permeability of Multilayer Needle Punched Nonwoven Fabrics // Fibre Chemistry, 2019, 50(5), pp. 457–461.
126. Дедов А.В. // Хим. технология. 2006. №10. С.16-18.
127. Дедов А.В. Иглопробивной материал с увеличенной плотностью // Хим. технология. 2007. №8. С.356-359.
128. Nazarov V.G., Doronin F.A., Evdokimov A.G., Dedov A.V. Regulation of the Wettability of Nonwoven Cloth by Oxyfluorination to Improve its Impregnation by Latex // Fibre Chemistry, 2020, 52(2), pp. 109–111.
129. Dedov A.V., Evdokimov A.G., Nazarov V.G. Modeling Based on Kozeny Model of Air Permeability of Nonwoven-Punched Original and Treated // Fibre Chemistry, 2019, 51(2), pp. 121–125
130. Dedov A.V. // Fibre Chemistry. 2009. Т. 41. №2. С.139-141.
131. Bokova E.S., Dedov A.V. // Fibre Chemistry. 2011. Т. 43. №3. С.436-437.
132. Dedov A.V., Bokova E.S., Ryzhkin V.A. Production nonwoven needlepunch materials with increased stretch resistance // 2013. Т. 45. №4. С.221-223.
133. Дедов А.В., Назаров В.Г. // Химические волокна. 2015. №2. с.53-57.
134. Дедов А.В. // Химические волокна. 2016. №1. С. 61-65.
135. Дедов А.В. // Пласт. массы. 2013. №1. С.42-44
136. Гусев В.Е., Барабанов Г.Л. // Текстильная промышленность. 1970. №3. С.52.
137. Косова Р.А. // Текстильная промышленность. 1972. №6. С.53-55

138. Дедов А.В., Власенко Е.А., Назаров В.Г. Химические волокна. 2017. №1. С.30-34.
139. Dedov A.V., Nazarov V.G. // *Fibre Chemistry*. 2011. Т. 43. №3. С.259-262.
140. Bokova E.S., Dedov A.V. // *Fibre Chemistry*. 2011. Т. 42. №6. С.383-384.
141. Rawal A., Anandjiwala R. // *Journal of Industrial Textiles* 2006. V.35. №4. P. 271-285.
142. Rawal A., Anand S., Shah T. // *Journal of Industrial Textiles* 2008. V.37. №4. P. 341-356.
143. Sengupta S., Ray P., Majumdar P.K. // *Indian J. Fibre Text. Res.*, 2008. V. 33. №4. P. 411-418
144. Асманова М.С. Химические волокна. М. Химия. 1978 456 с
145. Назаров В.Г. Поверхностная модификация полимеров. 2008. М.: МГУП. 474 с.
146. Никитин И.В. Химия кислородных соединений галогенов. М.: Наука, 1986.
147. Харитонов А.П. Дисс....докт. физ.-мат. наук. Черноголовка, 2005, 278 с.
148. Pat. 4076916 USA, Int. class. C08F 008/22. Fluorinated functionalized polymers/R.J. Lagow.- Publ. Febr. 28, 1978.
149. H. Shinohara, M. Iwasaki, S. Tsujimura, K. Watanabe, S. Okazaki. Fluorination of polyhydrofluoroethylenes. I. Direct fluorination of poly(vinyl fluoride) film. // *J. Polymer Sci. A-1*. 1972.-V.10.P.2129-2137.
150. Евдокимов А.Г., Доронин Ф.А., Столяров В.П., Назаров В.Г. Применение модифицированного нетканого материала для очистки увлажняющего раствора в офсетных печатных машинах // *Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела*. 2017. № 2. С. 3-11
151. Ингольд Л. Теоретические основы органической химии. Перевод с английского Бути-на К.П. под редакцией Белецкой И.П. М.: Мир. 1973
152. Шепард У., Шартс К. Органическая химия фтора. Перевод с английского Чебурков Ю.А. под редакцией Кнуянца И.Л. М.: «Мир». 1972.
153. Доронин Ф.А., Столяров В.П., Евдокимов А.Г., Рытиков Г.О., Назаров В.Г. Влияние поверхностного оксифторирования на свойства полимерных пленок // *Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела*. 2016. № 4. С. 3-13.
154. Ван Кревелен Д.В. // *Свойства и химическое строение полимеров*/ Под редакцией Малкина А.Я. М.: «Химия». 1976.
155. Истраткин В.А. Дис. ... канд. техн. наук. ИХР РАН, Иваново, 2016.
156. V.G. Nazarov, F.A. Doronin, A.G. Evdokimov, G.O. Rytikov, V.P. Stolyarov. Oxyfluorination-Controlled Variations in the Wettability of Polymer Film Surfaces // *Colloid Journal*, 2019, Vol. 81, No. 2, pp. 146–157
157. Воюцкий, С.С. Физико-химические основы пропитывания и импрегнирования волокнистых материалов дисперсиями полимеров. Л.: Химия, 1969. 336с.
158. Дедов А.В., Бокова Е.С. // *Каучук и резина*. 2005. №4. С. 14-16.

159. Дедов А.В.//Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. №5. С. 31-34.
160. Дедов А.В., Назаров В.Г.//Материаловедение. 2017. №4. С. 28-33.
161. Дедов А.В.//Хим. волокна. 2010. №1. С. 34-36.
162. Дедов А.В.// Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. №7. С. 33-36.
163. Дедов А.В.// Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №1. С. 30-33.
164. Дедов А.В.//Энциклопедия инженера химика. 2012. №2. С.13-16.
165. Дедов А.В., Горнова Н.Ю.//Каучук и резина. 2015. №6. С.16-18.
166. Дедов А.В., Назаров В.Г.//Физикохимия поверхности и защита материалов//2017. Т.53. №4. С. 436-439.
167. Bing C., Zhehg O., Li R.//J. Appl. Polym. Sci. 2003. V.89. P. 3210-3215
168. Н. Shinohara, М. Iwasaki, S. Tsujimura, К. Watanabe, S. Okazaki. Fluorination of polyhydrofluoroethylenes. I. Direct fluorination of poly(vinyl fluoride) film.//J. PolymerSci. A-1.1972.-V.10.P.2129-2137.
169. Ингольд Л. Теоретические основы органической химии. Перевод с английского Бути-на К.П. под редакцией Белецкой И.П. М.: Мир. 1973.
170. Leshchenko T.A., Chernousova N.V., Nazarov V.G., Dedov A.V., Evdokimov A.G. Mechanical Properties of Composite Material Based on an Oxyfluorinated Fibrous Filler // Fibre Chemistry, 2022, 54(4), pp. 243–247.
171. Owens D.K., Wendt R.C. // J. Appl. Polymer Sci. 1969. V.13. P.1740

ПРИЛОЖЕНИЕ А



УТВЕРЖДАЮ

Технический директор
АО «Монтем»

В.А. Кузнецов В.А. Кузнецов

» *февраля* 2023 г.

АКТ

внедрения в производство результатов
диссертационной работы А.Г. Евдокимова
на тему «Модифицированные высокопористые полимерные
материалы на основе смесей синтетических волокон»

Мы, нижеподписавшиеся, технический директор АО «Монтем» В.А. Кузнецов и главный технолог АО «Монтем» К.Ф. Степанов составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы А.Г. Евдокимова использованы для выпуска нетканого материала общего назначения с увеличенным сопротивлением деформациям растяжения и сжатия.

Реализовано увеличение условного напряжения на начальной (относительное удлинение полотна 5%) стадии растяжения до 20-36 раз и его повышение в 4-5 раз при относительном удлинении 100% (табл. 1) модифицированных материалов в зависимости от режимов термомеханической и термической обработки продувом по сравнению с исходным нетканым полотном на основе трехкомпонентной смеси волокон за счет скрепления полиэфирных волокон легкоплавкой оболочкой бикомпонентного волокна.

При термомеханической модификации деформация сжатия определяется температурой и скоростью обработки, при использовании термической обработки – температурой воздуха и продолжительностью продува (табл. 2), увеличение которых приводит к снижению деформации сжатия исходного полотна в 1,5-2 раза при одинаковой нагрузке.

Таблица 1. Условное напряжение (σ , МПа) при различном относительном удлинении исходного и модифицированных полотен, полученных термомеханическим способом при скорости обработки 1,5 м/мин.

Температура вала, °С	Относительное удлинение полотна ϵ , %					
	Поперечное направление			Продольное направление		
	5%	50%	100%	5%	50%	100%
Исходное (без термобработки)	0,05	0,3	1,7	0,05	0,13	0,8
150	0,2	1,5	4	0,25	1,2	2,7
190	0,6	3,5	5,5	0,5	2,8	4,2
210	1,8	4,25	6,5	1	2,6	4,4
Отношение при 210 °С / исх	36	14,2	3,8	20	20	5,5

Таблица 2. Деформация сжатия ($\epsilon_{сж}$, %) при давлении 77 кПа на исходное полотно и материалы, полученные термомеханическим способом и термической обработкой воздухом

Температура обработки, °С	Термомеханическая обработка при скорости 1,5 м/мин	Термическая обработка воздухом	
		1 мин	8 мин
Исходное (без термобработки)		51	
150	45	48	48
170	42	-	-
180	-	42	43
190	31	36	36
210	27	28	27

Предложенные способы термомеханической и термической обработки воздухом нетканого иглопробивного полотна обеспечивают получение устойчивого к деформациям растяжения и сжатия универсального материала общего назначения.

Материал зарегистрирован Декларацией о соответствии ЕАЭС N RU Д-RU.АЯ58.В.00014/18 Евразийского экономического союза и выпускается с 2018 года в соответствии с ТУ № 13.95.10-003-35241579-2018 «Полотно нетканое иглопробивное»

Главный технолог АО «Монтем»



К.Ф. Степанов