

Евдокимов Андрей Григорьевич

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ВЫСОКОПОРИСТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ
МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Москва – 2024

Работа выполнена на кафедре «Инновационные материалы принтмедиаиндустрии» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский политехнический университет» (Московский Политех), г. Москва

Научный руководитель: Назаров Виктор Геннадьевич, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Инновационные материалы принтмедиаиндустрии» Московского Политеха

Официальные оппоненты: Бокова Елена Сергеевна, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов» Института химических технологий и промышленной экологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Россия, Москва.

Мезенцева Елена Викторовна, кандидат технических наук, главный технолог ООО «Термопол», Россия, Москва.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева", Россия, Москва

Защита диссертации состоится «___» _____ 2024 г. в _____ на заседании диссертационного совета 24.1.243.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова» Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН) по адресу: 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФИЦ ХФ РАН: <http://www.chph.ras.ru>

Автореферат разослан: «___» _____ 2024 года

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.243.01
кандидат химических наук

Т.А. Ладыгина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 и тепло-, 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 дисперсиями 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 газообразных 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 полотна из смеси синтетических волокон смесью газообразных 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 NT-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 полотна 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 и апробация 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, ФИАН)

Результаты диссертации внедрены на предприятии АО «МОНТЕМ». Акт внедрения представлен в приложении диссертации.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы.

Общий объем работы составляет 116 страниц, включает 48 рисунков, 3 таблицы и 171 источник литературы

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования. Представлены научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава представляет собой литературный обзор по анализу влияния состава полотен и режимов иглопрокалывания на формирование пористой структуры и свойств нетканых полотен. Обоснован состав полотен с коэффициентом пористости более 0,9, что достигается использованием смеси волокон различной линейной плотности. Рассмотрены методы обработки полотен и их влияние на пористую структуру и физико-механические свойства модифицированных полотен. Показано, что применение полотен в производстве изделий методом пропитки весьма ограничено низкой смачиваемостью синтетических волокон водными дисперсиями полимеров. Рассмотрены методы регулирования смачиваемости синтетических волокон.

Вторая глава посвящена рассмотрению объектов и методов исследования. Использовали полотна, изготовленные из полиэтилентерефталатных волокон диаметром 20 и 45 мкм (с линейной плотностью 0,33 или 1,7 текс, соответственно) по ТУ 6-13-0204077-95-91 и бикомпонентных 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.

Химическую модификацию полотна проводили с использованием смесей фтора и кислорода, разбавленных инертными газами (гелий, азот). Использовали 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 гелием и атмосферным воздухом фтора до заданной концентрации компонентов. 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 (Ca(OH)₂) заполняющего емкость-уловитель.

Для пропитки полотен использовали водную дисперсию сополимера винилиденхлорида и бутадиена ДВХБ-70 с 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:

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

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

Проницаемость по воздуху и 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 200 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). Механические свойства полотен определяли согласно ГОСТ 10213.2-2002.

В третьей главе 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.

Полотна с коэффициентом пористости, равным 0,92, получали на основе смеси полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) волокон диаметром 20 и 45 мкм и бикомпонентных (БК) волокон диаметром 25 мкм в соотношении 25:55:20 масс % соответственно.

Для термомеханической обработки использовали оборудование (рис.1), в котором деформационно–тепловое воздействие на полотно осуществляется в зазоре между нагретым валом диаметром 1 м и транспортерной лентой. Обхват полотном вала увеличивает продолжительность контакта с нагревателем, что позволяет снизить температуру обработки и нагрузку на полотно при сохранении толщины прогрева полотна (в сравнении с 2-х валковым методом), а транспортировка лентой исключает растяжение полотна и изменение пористости. Кроме того, для модификации полотна использовали тепловую обработку, заключающуюся в продуве рулона полотна нагретым воздухом. Обработка в рулоне исключает деформацию полотна и, как следствие, изменение пористой структуры.

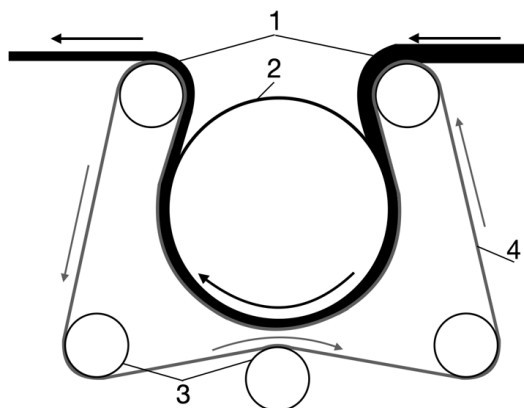


Рис.1. Схема оборудования для термомеханической обработки:

- 1 – нетканое полотно (движения полотна и транспортерной ленты обозначено стрелками),
2 – нагретый вал, 3 – система направляющих валов, 4 – транспортерная лента

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 рис.2. 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».

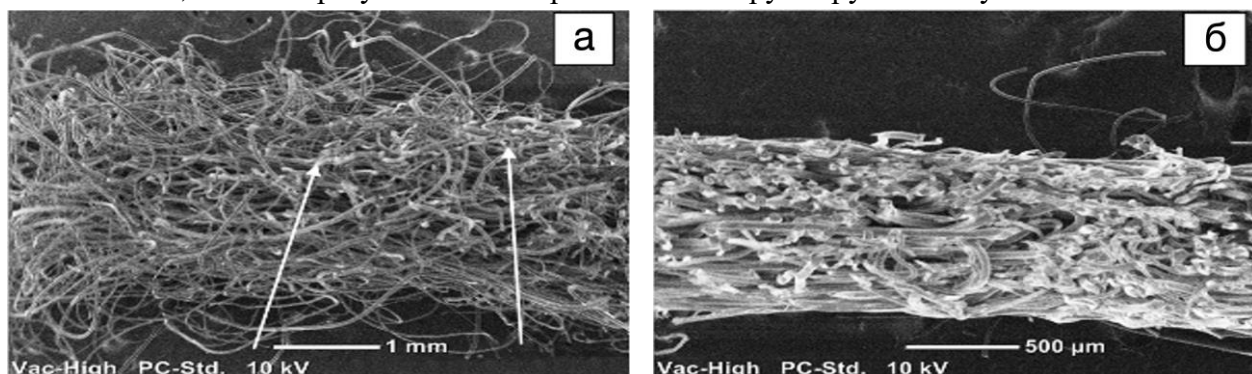


Рис.2. Микрофотографии поперечного среза исходного полотна (а) и термомеханически обработанного полотна, полученного при температуре вала 210°С и скорости обработки 1,5 м/мин (б) (стрелками показаны «блоки» волокон различного диаметра)

При прокалывании в полотне формируются «блоки», представляющие собой ПЭТФ волокна диаметром 45 мкм, переплетенные ПЭТФ волокнами диаметром 20 мкм и бикомпонентными волокнами. При термомеханической обработке уменьшаются размеры и расстояние между «блоками», что определяется фиксации деформированного полотна за счет легкоплавкой оболочки бикомпонентного волокна (рис.3).

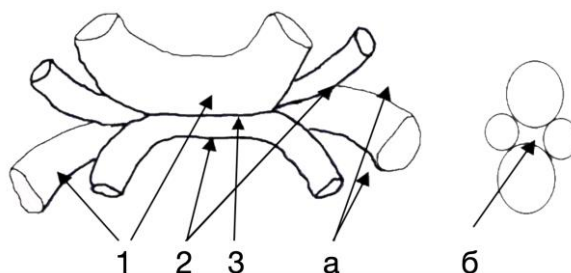


Рис.3. Скрепление компонентов нетканого полотна в блоки за счет плавления оболочки бикомпонентного волокна и сообщающиеся (а) и изолированные (б) поры:
1 – БК волокна; 2 – ПЭТФ волокна; 3 – места сплавления ПЭТФ и БК волокон

Соединение ПЭТФ волокон за счет плавления оболочки бикомпонентного волокна в процессе термомеханической обработки определяет пористость модифицированных полотен (рис.3).

Исследовали влияние температуры вала и скорости обработки на формирование пористой структуры модифицированных полотен, которую рассчитывали из отношения объема сообщающихся пор к общему объему пор модифицированных полотен - V_{II}/V_0 . Объем сообщающихся пор определяли по разности между объемом образца нетканого полотна и объемом вытесненного им 5% водного раствора этилового спирта из резервуара (уравнение 2). Использование раствора спирта увеличивает скорость вытеснения воздуха из пор и заполнения их жидкостью. Общий объем пор модифицированных полотен рассчитывали из уравнения 3:

$$V_{II} = V - V_B \quad (2)$$

$$V_0 = V - \frac{m}{\rho_B} \quad (3)$$

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

Влияние режимов термомеханической обработки на V_{II}/V_0 модифицированных полотен представлено на рис.4, а также приведены для сравнения аналогичные зависимости для термомеханически обработанных полотен на основе смесей ПЭТФ волокон линейной плотности 0,33 текс с БК и полипропиленовыми (ПП) волокнами.

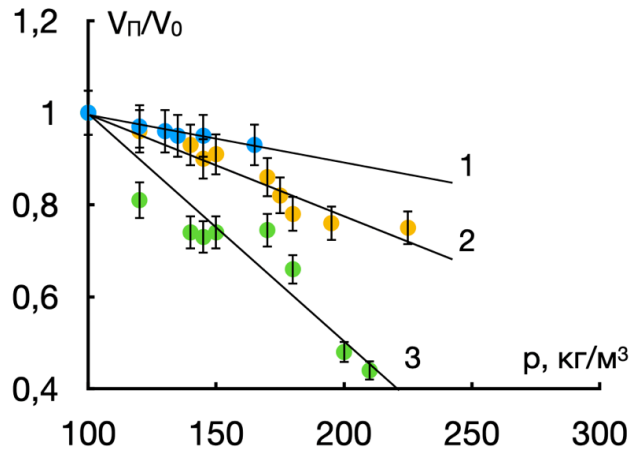


Рис.4. Зависимости V_{II}/V_0 от плотности термомеханически обработанных полотен на основе трёхкомпонентной смеси (1), смеси ПЭТФ волокон диаметром 20 мкм и БК волокон (2) и смеси ПЭТФ и ПП волокон диаметром 20 мкм (3)

Влияние объемной плотности полотна на уменьшение объема сообщающихся пор зависит от состава полотен (рис.4). 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 (рис.4, 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 % (рис.4, зависимости 2 и 3).

Согласно капиллярной модели, волокнистые полотна представляют собой набор капилляров различного диаметра, распределение которых по размерам устанавливали по высоте смачивания водой снизу многослойных пачек из нескольких образцов. Диаметр капилляров и площадь капилляров рассчитывали из уравнений:

$$D_K = \frac{K_K}{2h_i} \quad (4)$$

$$S_i = \frac{m_i - m_{i+1}}{h_i p_B} \quad (5)$$

D_K - диаметр условных капилляров на i -высоте образца, 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 слоя образца, м; S_i - площадь капилляров i -го образца в пачке, m_i - масса жидкости в образце, кг; m_{i+1} - масса жидкости в следующем относительно уровня воды образце в пачке, кг; p_B - плотность жидкости, кг/м³.

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

$$N = \frac{S_i}{\sum_1^n S_i} \cdot 100 \quad (6)$$

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

Исследовали зависимости пористости от воздействия на модифицированные полотна воды при температуре 80 ± 5 °С в течение 2 ч, что использовали для имитации их эксплуатации, и при пропитке латексом при повышенной температуре, что ускоряет адсорбцию частиц полимера из водной дисперсии на поверхности волокон. Зависимости распределения диаметра условных капилляров по размерам до и после контакта с горячей водой представлены на рис.5.

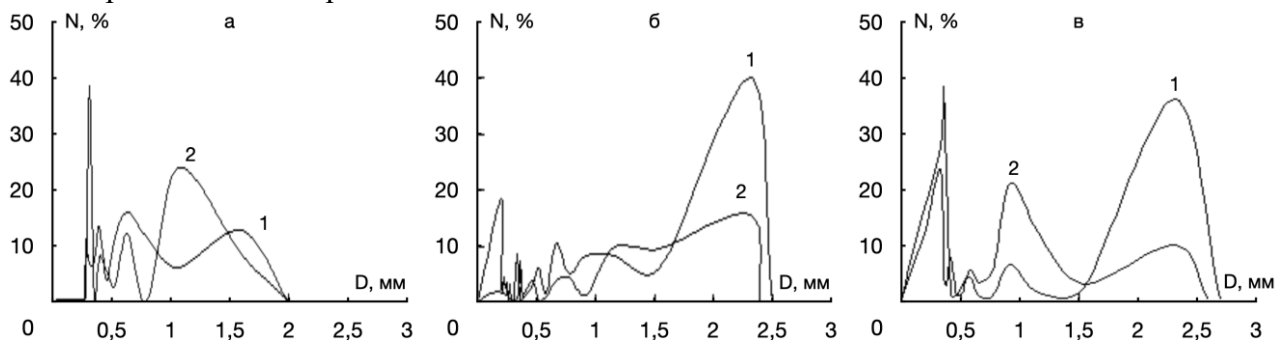


Рис.5. Распределение по размерам диаметра капилляров полотен, полученных при температуре вала 130 (а), 170 (б) и 210 (в) °С и скорости обработки 2 м/мин до (1) и после (2) выдержки в горячей воде

Для модифицированного полотна, полученного при температуре вала 130 °С, значительная часть условных капилляров имеет диаметр меньше 0,3 мм, при температуре 210 °С – меньше 0,5 мм и от 1,5 до 2,5 мм. После контакта с горячей водой наблюдается снижение доли условных капилляров диаметром более 1,0 мм, что обусловлено повышенной подвижностью волокон на участках расположения относительно крупных пор.

В случае линейной зависимости скорости переноса воздуха и воды (w , м/с) от перепада давления (ΔP , Па) коэффициент проницаемости исходного и модифицированных полотен по воздуху и воде рассчитывали из уравнения:

$$K = Q\mu d / S\tau\Delta P \quad (7)$$

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; τ - время воздухо- и водопроницаемости.

Правомерность применения линейного закона фильтрации воздуха и воды установлена по виду зависимостей w - ΔP . Для исходного полотна линейный вид зависимостей по воздуху сохранялся при $\Delta P < 60$ Па, для полотен, полученных термомеханической обработкой, при $\Delta P < 140$ Па, а методом продува горячим воздухом - при $\Delta P < 80$ Па. При проницаемости воды через модифицированные полотна, полученные методами термомеханической обработки и обработки продувом, зависимости w от ΔP имели линейный вид при $\Delta P < 2000$ Па.

Зависимости K и K_B от режимов термомеханической обработки и термической обработки продувом представлены на рис.6 и 7.

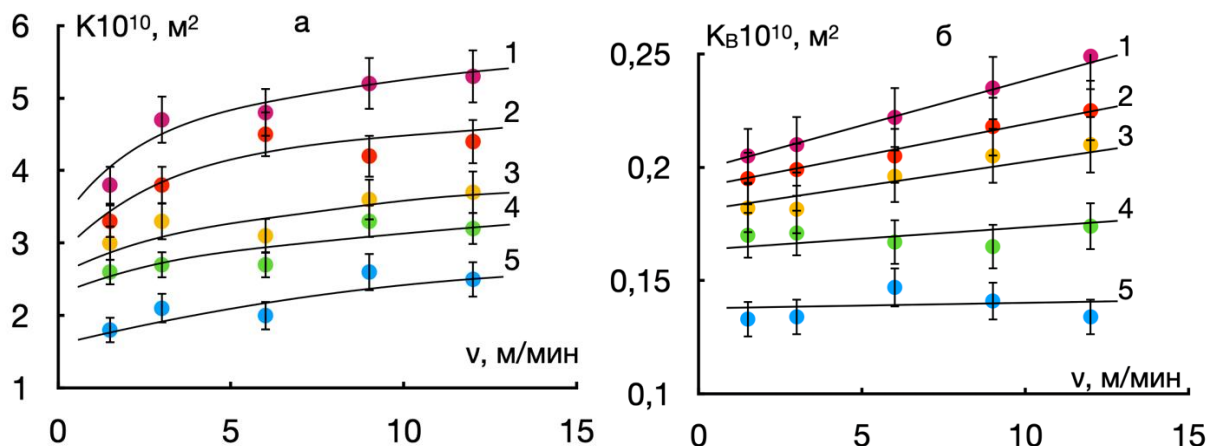


Рис.6. Зависимости K (а) и K_B (б) от скорости обработки полотна из трёхкомпонентной смеси волокон при температуре вала 130 (1), 150 (2), 170 (3), 190 (4) и 210 (5) °С

Увеличение продолжительности обработки продувом с 1,5 до 8 мин приводит к 5-10% уменьшению K и K_B (рис. 7). При температуре вала 130, 150 и 170°C уменьшение скорости механической обработки с 12 до 1,5 м/мин приводит к 30% снижению K_B (рис.6-б, зависимости 1-3), который остается постоянным при температуре вала 190 и 210 °С (рис.6-б, зависимости 4 и 5). Полученные результаты отражают различное влияние термомеханической и термической обработки продувом на пористость, которая практически не изменяется при продуве рулона полотна горячим воздухом.

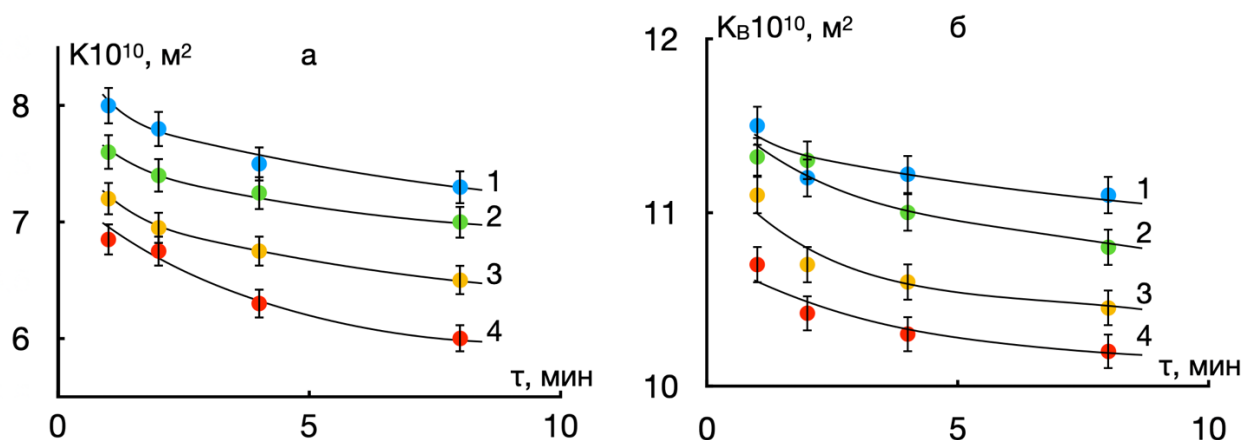


Рис.7. Зависимости K (а) и K_B (б) от продолжительности продува исходного полотна воздухом при температуре 180 (1), 190 (2), 200 (3) и 210 (4) °С

Перенос воздуха в модифицированных полотнах происходит в «блоках» и между ними, а воды - преимущественно между «блоками», где плотность упаковки волокон снижается. Уменьшение K_B при снижении скорости и температуры обработки отражает то, что в процессе механической обработки происходит не только уплотнение «блоков», но и расстояние между «блоками» и волокнами уменьшается. В меньшей степени уплотнение «блоков» и волокон между ними влияет на перенос воздуха. Постоянный K_B полотен, полученных при температуре вала 190 и 210 °С (рис.6-б, зависимости 4 и 5), является следствием максимального уплотнения полотен даже при относительно высокой скорости обработки.

При термической обработке продувом плотность упаковки и ориентация волокон, которые формируются в процессе прокалывания, остаются без изменения, что отражается относительно небольшим, порядка 10%, снижением K и K_B полотен, полученных при температуре воздуха 180 и 210°C (рис.7). Повышение температуры воздуха, которая по сравнению с продолжительностью продува в большей степени влияет на K и K_B , приводит к возрастанию кристалличности волокнообразующего полимера и жесткости волокон, в результате чего волокна выходят из зацепления друг с другом. Изменение положения волокон при сохранении ориентации и плотности упаковки уменьшает промежутки между волокнами, что отражается определенным снижением коэффициента проницаемости воздуха и воды (рис.7).

Практическое значение имеет моделирование влияния структуры материалов, полученных при использовании термомеханического 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 полиэфирных волокон диаметром 20 мкм и бикомпонентных волокон диаметром 25 мкм.

Предложена модель для расчета K и K_B , которая имеет вид уравнения:

$$K_i = K_P \frac{1}{E_F F} \quad (8)$$

где K_i - K или K_B , м^2 ; E_F -плотность упаковки волокон, равная отношению плотности модифицированных полотен к плотности полиэфирных волокон, равной 1300 кг/м^3 ; F -поверхностная плотность модифицированных полотен, кг/м^2 ; K_P - коэффициент размерности, кг .

Коэффициент размерности K_P равен $0,087 \times 10^{10}$ для воздуха, для воды - $0,0047 \times 10^{10} \text{ кг}$. Зависимости K и K_B от $(E_F F)^{-1}$ представлены на рис.8.

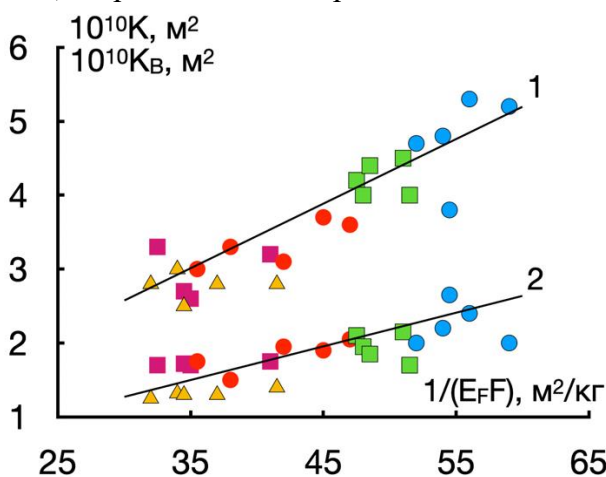


Рис.8. Зависимости K (1) и K_B (2) от $(E_F F)^{-1}$ модифицированных полотен, полученных при температуре вала 130 (●), 150 (■), 170 (●), 190 (■) и 210 (▲) °C

Получены модифицированные полотна на основе трехкомпонентной смеси волокон с высокой проницаемостью по воздуху и воде, которая в 2-4 раза превышает проницаемость модифицированных полотен на основе двухкомпонентной смеси ПЭТФ волокон диаметром 20 мкм и БК волокон.

Результатом выполнения данной задачи является расширение возможности применения разработанной модели для прогнозирования проницаемости по воздуху и воде модифицированных материалов на основе нетканого полотна из смеси синтетических волокон различной линейной плотности, полученных термической обработкой продувом и термомеханической обработкой.

Эффективный модуль ($E_{\text{Э}}$) исходного и модифицированных термомеханической обработкой полотен определяли из зависимостей условного напряжения при разрыве (σ_p , МПа) от относительного удлинения (ε , %) (рис.9).

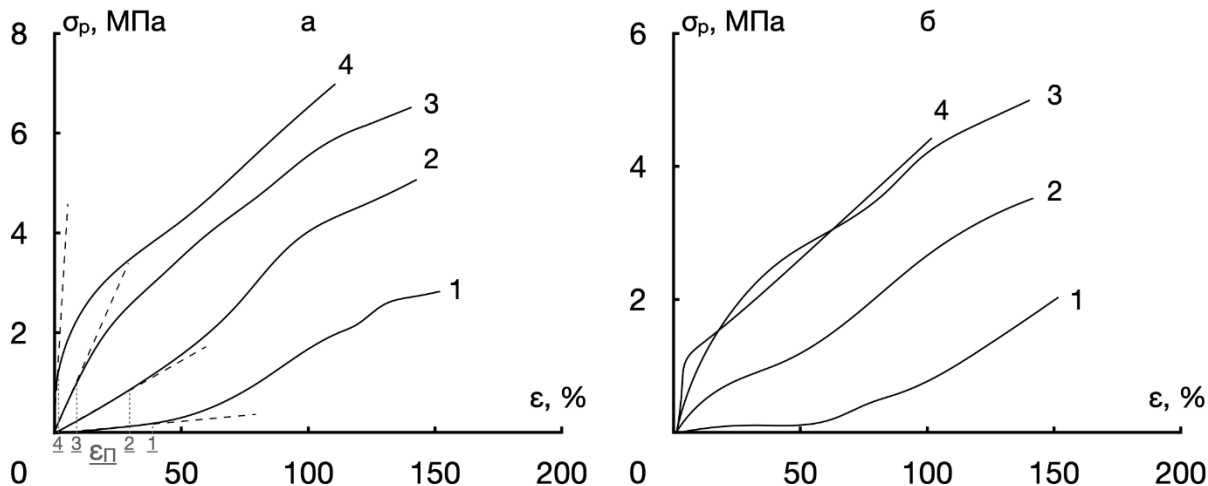


Рис.9. Зависимости σ_p от ε исходного (1) и модифицированных полотен, полученных при скорости обработки 1,5 м/мин и температуре вала 150 (2), 190 (3) и 210 (4) °С, в поперечном (а) и продольном (б) направлениях все рисунки в одном кегле и шрифте – см остальные (пунктирными линиями показаны участки деформационных зависимостей, отражающих первую стадию растяжения полотен)

Растяжение исходного и модифицированных полотен происходит в несколько стадий, которые отражаются определенными участками деформационных зависимостей (рис.9). При воздухо- и водопроницаемости практическое значение имеет сопротивление иглопробивных материалов растяжению на начальной стадии, которая характеризуется линейным участком зависимости и ограничена относительным удлинением ($\varepsilon_{\text{П}}$, рис.9а), больше которого зависимости отклоняются от линейности и начинается вторая стадия растяжения.

Начальные участки зависимостей напряжение–удлинение исходного и термообработанного полотен имеют линейный вид и описываются уравнением общего вида:

$$\sigma = E_{\text{Э}} \times \varepsilon, \text{ при } \varepsilon < \varepsilon_{\text{П}}, \quad (9)$$

где $E_{\text{Э}}$ - эффективный модуль, МПа, который равен тангенсу угла наклона зависимости на начальной стадии растяжения полотен на рисунке 9а. Влияние температуры вала и скорости термомеханической обработки на $E_{\text{Э}}$ и $\varepsilon_{\text{П}}$ представлено на рис.10 и 11.

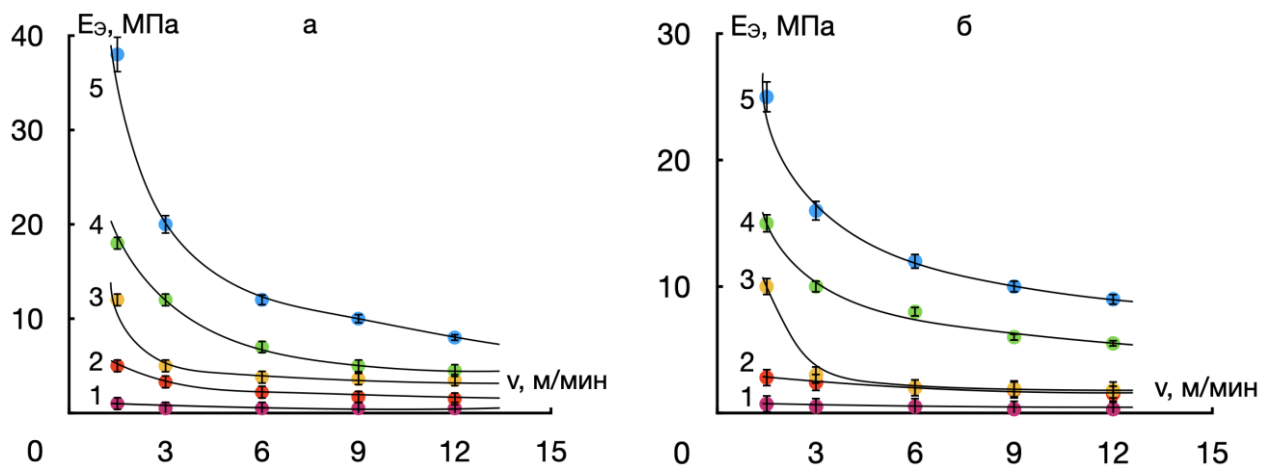


Рис.10. Зависимости $E_{э}$ от скорости термомеханической обработки полотна при температуре вала 130 (1), 150 (2), 170 (3), 190 (4) и 210 (5) °С в поперечном (а) и продольном (б) направлениях

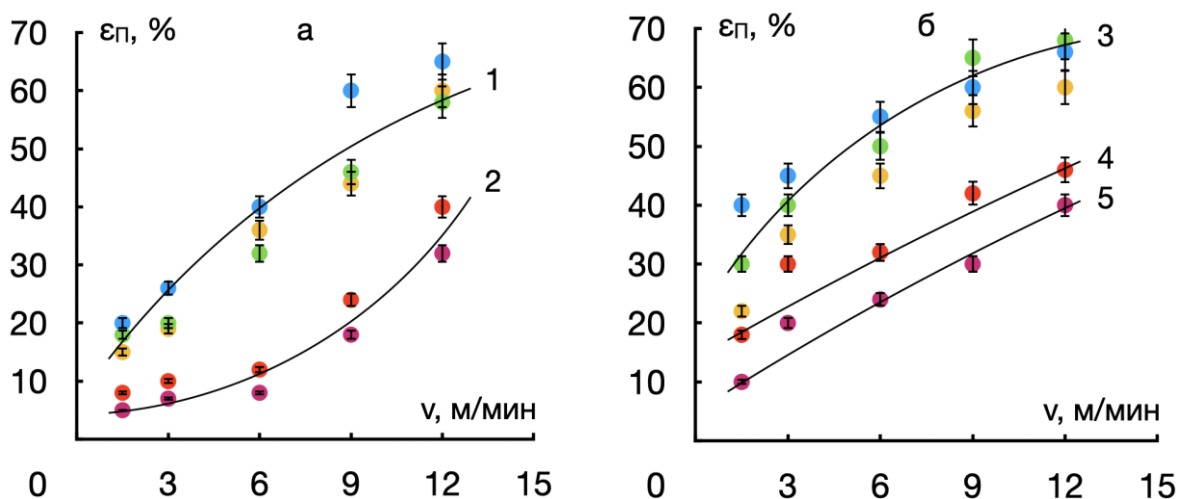


Рис.11. Зависимости $\epsilon_{п}$ от скорости термомеханической обработки нетканого полотна при температуре вала 130, 150 и 170 (1), 190 и 210 (2) °С в поперечном (а) и при температуре вала 130, 150 и 170 (3), 190 (4) и 210 (5) °С в продольном (б) направлениях

При скорости обработке ниже 4 м/мин наблюдается резкое возрастание $E_{э}$, максимальная величина которого зависит от температуры вала (рис.10). В меньшей степени температура вала влияет на $\epsilon_{п}$, кроме того, влияние температуры вала на $\epsilon_{п}$ определяется направлением модифицированного полотна (рис.11).

Зависимости $E_{э}$ и $\epsilon_{п}$ от условий термомеханической обработки отражают влияние температуры вала и скорости механической обработки на глубину прогрева полотна и температуру нагрева оболочки БК волокон, которая определяет сплавление БК волокон между собой и с ПЭТФ волокнами. Возрастание прочности связей между волокнами ограничивает их подвижность в силовом поле, что отражается возрастанием $E_{э}$. Снижение $\epsilon_{п}$ свидетельствует об уменьшении подвижности волокон из-за их неравномерного соединения в «блоки», что приводит к появлению участков с перенапряжением.

Зависимости условного напряжения при разрыве ($\sigma_{р}$, МПа) от скорости обработки представлены на рис.12.

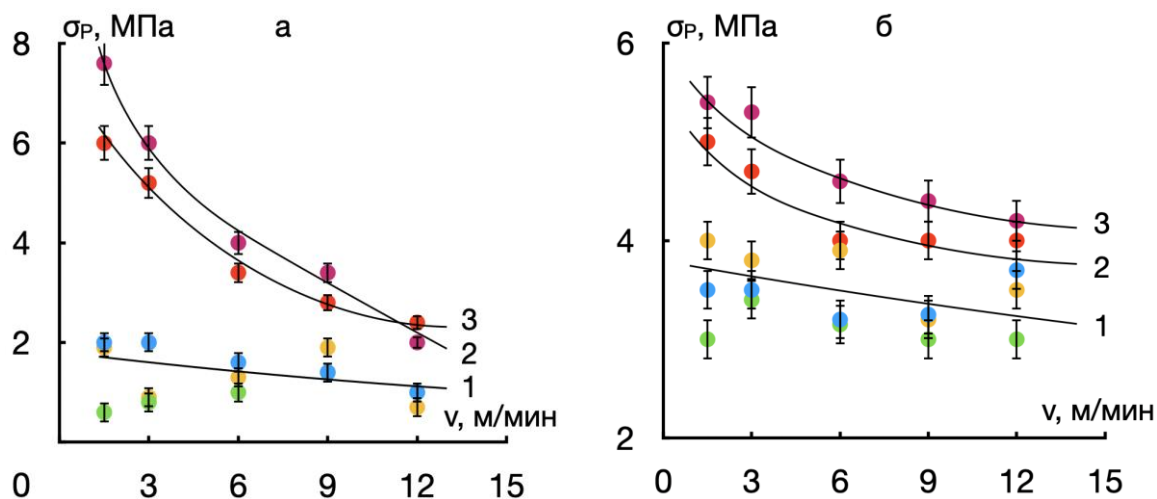


Рис.12. Зависимости σ_p от скорости обработки нетканого полотна при температуре вала 130, 150, 170 (1), 190 (2) и 210 (3) °С в поперечном (а) и продольном (б) направлениях

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 (рис.12а, 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 (рис.12а, 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% (рис.12а, б). При скорости обработки меньше 6 м/мин σ_p значительно возрастает.

Сжатие возникает при использовании нетканых полотен в дорожном и гидротехническом строительстве, а также при применении в дренажных системах, и является следствием действия на полотно 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 механической обработкой исходного полотна при температуре вала в интервале 130 - 210°C и скорости обработки от 1,5 до 12 м/мин. Структурные параметры исходного 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 механической и термической обработки полотна рассчитывали из уравнения:

$$\varepsilon_{сж} = (1 - d_i/d) \cdot 100 \quad (10)$$

где $\varepsilon_{сж}$ – деформации сжатия, %, d – толщина до нагрузки, м; d_i – толщина, м, под нагрузкой P_i , кПа.

В качестве примера на рисунке 13 представлены зависимости $\varepsilon_{сж}-P$ для исходного полотна и материалов, полученных при скорости обработки 1,5 м/мин и температуре вала

150, 170, 190 и 210°C. Зависимости $\varepsilon_{сж} - P$ для материалов, полученных при других режимах механической обработки, занимают промежуточное положение между этими зависимостями и не приведены.

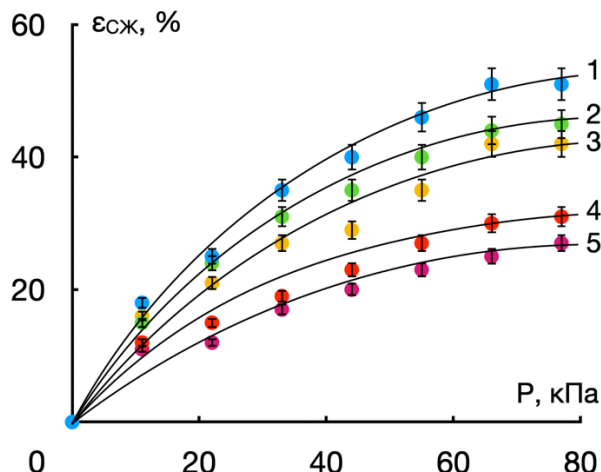


Рис. 13. Зависимости деформации сжатия от давления на исходное полотно (1) и материалы, полученные при скорости обработки 1,5 м/мин и температуре вала 150 (2), 170 (3), 190 (4) и 210 °С (5)

По сравнению с исходным полотном деформация сжатия обработанных материалов снижается во всем диапазоне давления на материалы. Толщина материалов под давлением определяется режимами термомеханической обработки. Увеличение температуры вала при сохранении постоянной скорости обработки способствует получению материалов с большим сопротивлением сжатию. Аналогичный эффект наблюдается при уменьшении скорости термомеханической обработки при постоянной температуре вала.

Зависимости $\varepsilon_{сж} - P$ материалов, полученных термической обработкой исходного полотна продувом нагретым воздухом различной температуры при времени продува 1 и 8 мин, представлены на рисунке 14. Результаты показывают, что по сравнению с исходным 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.

Таким образом, при использовании двух методов - термомеханической и термической обработки воздухом получены мультифункциональные материалы с близкими показателями деформации сжатия, которые варьируются режимами обработки. При термомеханической 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. Сплавление волокон между собой, которое достигается в процессе обработки и зависит от ее режимов, увеличивает число волокон, которые между «блоками» несут механическую нагрузку. Равномерное распределение механической нагрузки также отражается возрастанием условного напряжения при разрыве.

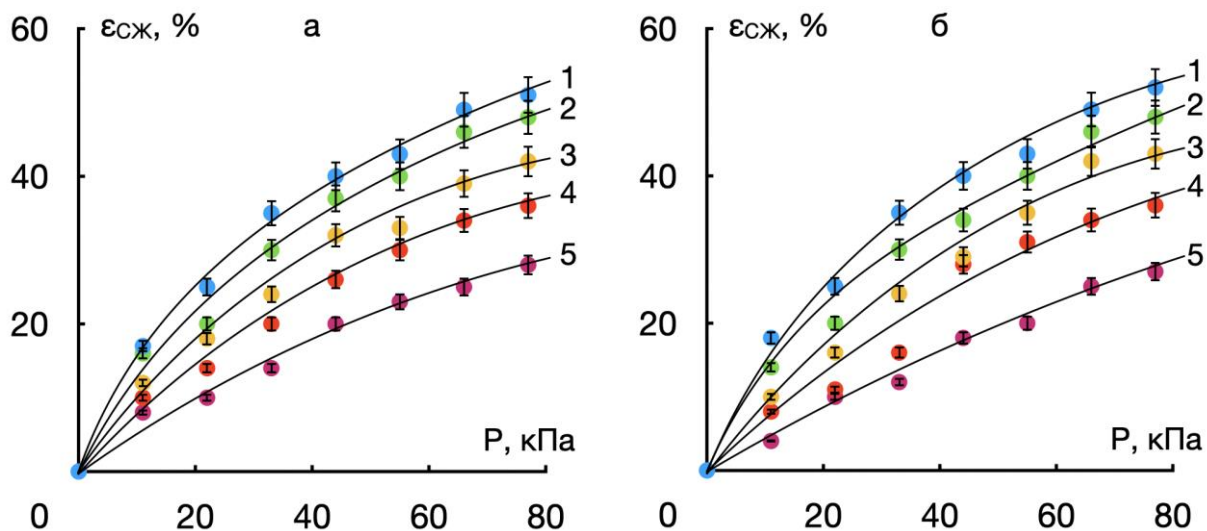


Рис.14. Зависимости деформации сжатия от давления на исходное полотно на основе трехкомпонентной смеси волокон (1) и материалы, полученные термической обработкой исходного полотна при температуре воздуха 180 (2), 190 (3), 200 (4) и 210 °С (5), и продолжительности продува 1 (а) и 8 (б) мин

В третьей главе представлены результаты и химической модификации полотен. Установлено влияние режимов химической модификации полотен на смачиваемость волокон водой и латексом ДВХБ-70. Методом пропитки латексом обработанного смесью фтора, кислорода и инертных газов полотна получен модифицированный материал с регулируемым распределением частиц каучука на поверхности волокон и между ними. Представлены результаты исследования воздухопроницаемости пропитанных латексом материалов в зависимости от степени пропитки и установлена зависимость воздухопроницаемости от их пористой структуры.

Определение смачиваемости волокон имеет экспериментальные ограничения. Поэтому краевые углы исследовали методом сидячей капли на пленках ПЭТФ, оксифторированных в режимах, аналогичных для нетканых полотен. Влияние продолжительности обработки на степень оксифторирования полотна и ПЭТФ пленки представлено в табл.1. Степень модификации полотна и пленки рассчитывали гравиметрическим методом по увеличению их массы и элементным анализом.

Таблица 1. Степень модификации пленки и полотна из полиэтилентерефталата при различном времени химической обработки смесью фтора/кислорода 7,5%/10% соответственно и 82,5% инертных газов

Образец	Продолжительность обработки, τ, ч	Степень модификации, $C_A^M \cdot 10^4$, кг/м ²
Полотно из ПЭТФ волокон	1	0,68
	1,5	0,88
	2	0,96
Пленка ПЭТФ	1	0,69
	1,5	0,73
	2	0,80

Степени модификации полотна и пленки близки при одинаковых режимах обработки, что позволяет использовать данные по смачиванию пленки для оценки смачиваемости волокон оксифторированного полотна. Значения поверхностной энергии (γ), ее полярной (γ_P) и дисперсионной (γ_D) составляющих представлены в табл.2.

Таблица 2. Зависимости краевого угла смачивания по воде ($\Theta_{\text{вода}}$), поверхностной энергии (γ), ее полярной (γ_P) и дисперсионной (γ_D) составляющих от продолжительности химической обработки

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

Полученные значения краевых углов смачивания по воде оксифторированных пленок ПЭТФ показывают, что химическая модификация уменьшает краевой угол смачивания до 14 раз и увеличивает 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.

ИК-спектры исходного и оксифторированного полотен представлены на рис.15.

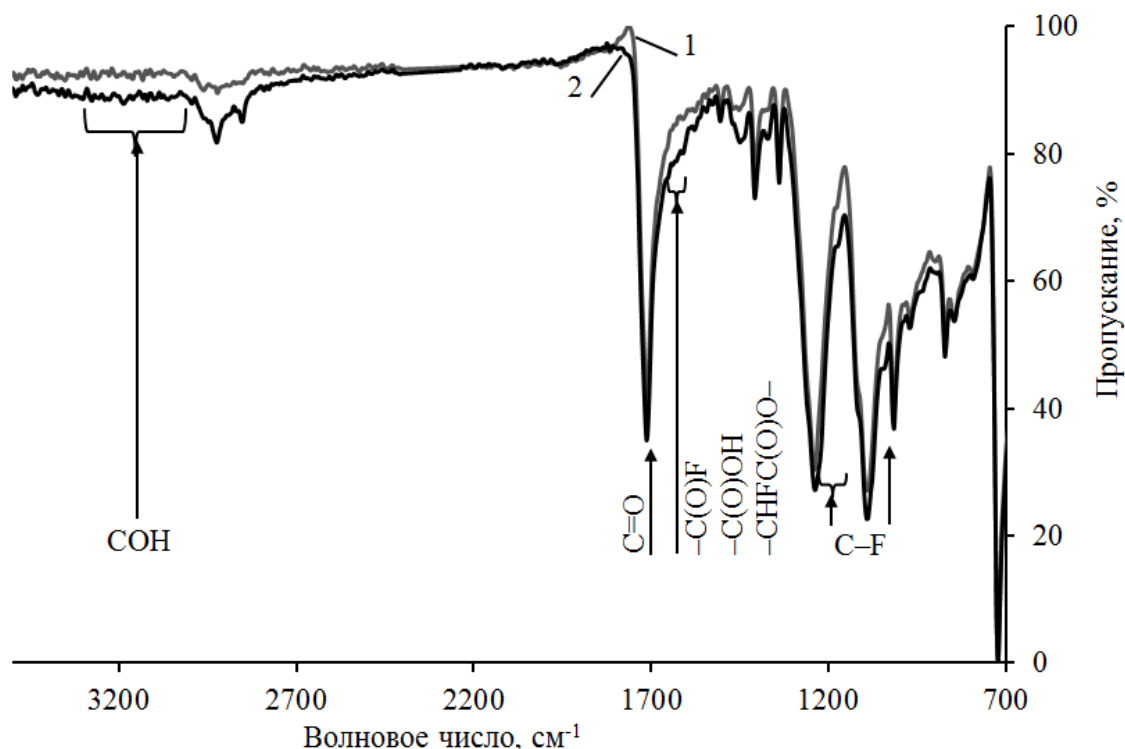


Рис.15. ИК-спектры исходного (1) и оксифторированного в течение 2 ч (2) полотен на основе трехкомпонентной смеси волокон (стрелками показаны области полос поглощения, отнесенные к новым кислород- и фторсодержащим группам)

ИК-спектры (рис.15) показывают, что при химической модификации происходит формирование фторированных и окисленных фрагментов макромолекул волокнообразующего ПЭТФ. К области поглощения CF-групп отнесена уширенная полоса с максимумом 1030 см^{-1} и полосы поглощения в области $1150-1230 \text{ см}^{-1}$. Полосы колебаний вновь образующихся C=O групп (1700 см^{-1}) частично накладываются на сигнал аналогичных групп исходного полимера, более слабый сигнал в области $1650-1600 \text{ см}^{-1}$ может быть отнесен к фрагментам -C(O)F, -C(O)OH или -CHF C(O)O-. Наличие карбоксильных групп подтверждается слабой широкой полосой поглощения в области $3000-3300 \text{ см}^{-1}$.

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

Данные рисунков 16 и 17 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 модифицированного нетканых полотен.

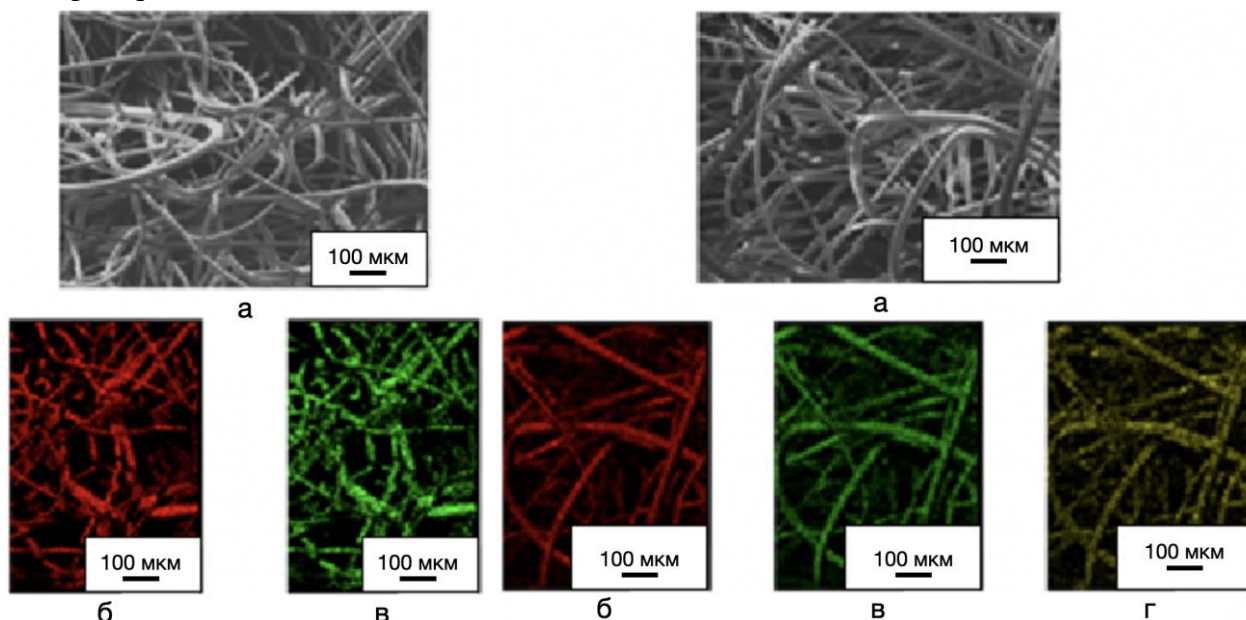


Рис. 16. ЭДС-анализ поверхности исходного нетканого полотна на основе полиэфирных волокон: а – снимок СЭМ, б и в – распределение атомов С и О, соответственно, в поверхностном слое полимерных волокон. Содержание элементов (в атомных %): С/О = 75/25

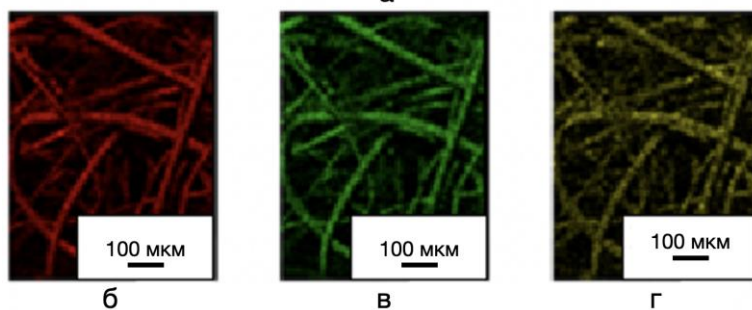
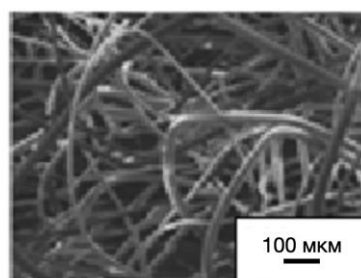


Рис. 17. ЭДС-анализ поверхности химически обработанного смесью 7,5% F₂/10,0% O₂ /82,5% инертных газов в течение 2 ч нетканого полотна из полиэфирных волокон: а – снимок СЭМ; б, в и г – распределение атомов С, О, и F соответственно в поверхностном слое полимерных волокон. Содержание элементов (в атомных %): С/О/F = 64/25/11

Результаты определения краевого угла смачивания водным раствором латекса с 5% вес. содержанием каучука ДВХБ-70 представлены в табл.3.

Таблица 3. Значения краевого угла смачивания поверхности исходной и оксифторированной пленок ПЭТФ водой ($\Theta_{\text{вода}}$) и латексом, разбавленным дистиллированной водой 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

Поверхностная обработка смесью фтора, кислорода и инертных газов изменяет химическое строение ПЭТФ волокон с образованием полярных групп CHF, C=O и C(O)OH, что увеличивает смачиваемость волокон раствором латекса в дистиллированной воде.

Если прочность связи волокно-каучук превышает прочность связи между частицами каучука, то уменьшается расстояние между волокнами со снижением объема при сушке, который сохраняется при отрыве частиц каучука от поверхности волокон.

Изменение объема химически модифицированного полотна использовали для расчета прочности связи оксифторированное волокно-каучук, для определения которой использовали коэффициент уравнения, описывающего зависимость плотности пропитанных латексом материалов ρ_{KM} (кг/м³) от степени пропитки полотна плотностью $\rho_{П}$ (кг/м³). Уравнения, которые описывают зависимости ρ_{KM} от C_M , имеют вид:

$$\rho_{KM} = \rho_{П} + kC_M \quad (11)$$

где k - коэффициент размерности, кг/м³.

Для анализа изменения объема полотна в процессе получения пропитанного материала уравнение (11) записали в виде:

$$\rho_{KM} = \rho_{П} (1 + C_M k / \rho_{П}) \quad (12)$$

Постоянный объем полотна в пропитанном латексом нетканом материале после сушки отражается условием $k/\rho_{П}=1$. Уменьшение объема, которое происходит при высокой смачиваемости оксифторированных волокон латексом, отражается условием $k/\rho_{П}>1$, а увеличение объема соответствует снижению смачиваемости в результате химической обработки, что отражается условием $k/\rho_{П}<1$. Зависимости ρ_{KM} от C_M при различной продолжительности оксифторирования полотна представлены на рис.18.

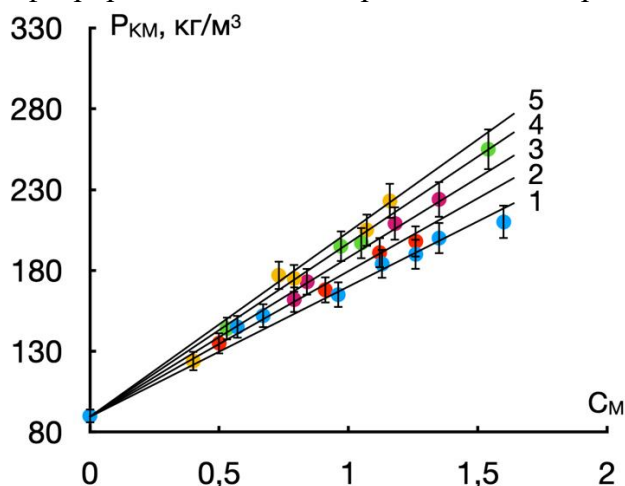


Рис.18. Зависимости плотности материалов от степени пропитки исходного (1) и оксифторированных в течение 0,5 (2), 1 (3), 1,5 (4) и 2 (5) ч полотен

Влияние C_M на ρ_{KM} материалов на основе исходного и оксифторированных полотен отражается линейными зависимостями (рис.18). Для материалов на основе исходного полотна линейная зависимость ρ_{KM} от C_M сохраняется до $C_M=1,4$ (рис.18, зависимость 1), тогда как для материалов на основе оксифторированных полотен с различным временем химической обработки зависимости линейны во всем исследованном диапазоне степеней пропитки (рис.18).

Линейные зависимости ρ_{KM} от C_M описываются уравнением 11, что позволяет применять отношения $k/\rho_{П}$ для контроля изменения объема полотна. На рис.19 представлена зависимость $k/\rho_{П}$ от продолжительности оксифторирования полотна.

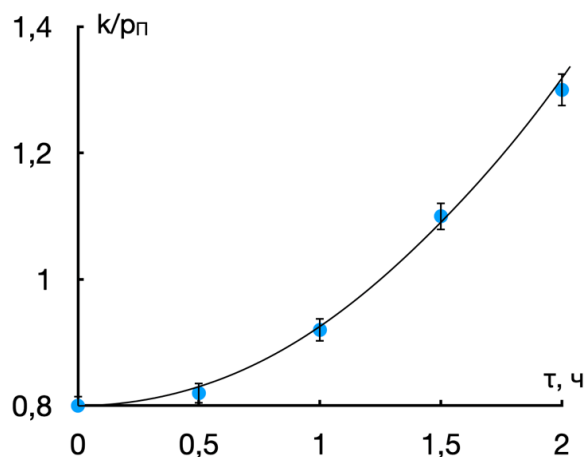


Рис.19. Зависимость отношения k/p_{II} от продолжительности оксифторирования полотна

Для материалов на основе полотен с различной продолжительностью химической обработки $k/p_{II} < 1$ при времени оксифторирования $\tau < 1,2$ ч (рис.19), что отражает увеличение объема полотна и низкую смачиваемость волокон латексом. При $\tau > 1,2$ ч $k/p_{II} > 1$, что по сравнению с исходным полотном отражает возрастание смачиваемости латексом оксифторированных волокон.

Зависимости воздухопроницаемости (W , $\text{дм}^3/\text{м}^2\text{с}$) пропитанных латексом материалов на основе полотен с различной продолжительностью оксифторирования от степени пропитки представлены на рис.20.

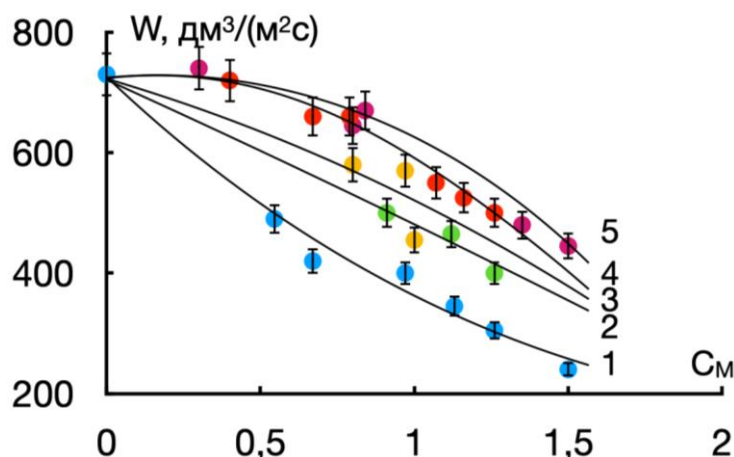


Рис.20. Влияние степени пропитки на воздухопроницаемость пропитанных латексом и высушенных при 120°C материалов на основе исходного (1) и оксифторированных полотен, полученных при продолжительности химической модификации 0,5 (2), 1,0 (3), 1,5 (4) и 2,0 (5) ч

При равной степени пропитки материалы на основе оксифторированных полотен в сравнении с исходным полотном имеют более высокие значения W , которые зависят от τ (рис.20, 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 (рис.20, 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 (рис.20, зависимости 4 и 5), а при $C_M > 0,6$ наблюдается резкое снижение W (рис.20, зависимости 4 и 5).

По сравнению с пропитанными латексом материалами на основе оксифторированных полотен W исходного полотна уменьшается быстрее по мере возрастания C_M (рис.20, зависимости 1-3). Такой результат обусловлен тем, что в исходном полотне из-за недостаточной смачиваемости волокон частицы каучука концентрируются в местах, по которым движется поток воздуха из-за формирования капель латекса в порах. Зависимости W от C_M полотен, оксифторированных в течение 0,5 и 1,0 ч (рис.20, зависимости 2 и 3), показывают, что при равной степени пропитки частицы каучука распределяются не только между «блоками», по которым движется воздух, но и в «блоках», по которым воздух не проникает. При $C_M < 0,6$ в пропитанных 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» (рис.21, а и б). При $C_M > 0,6$ частицы каучука заполняют пространство между «блоками», (рис.21,б), что отражается значительным снижением воздухопроницаемости (рис.20, зависимости 4 и 5).

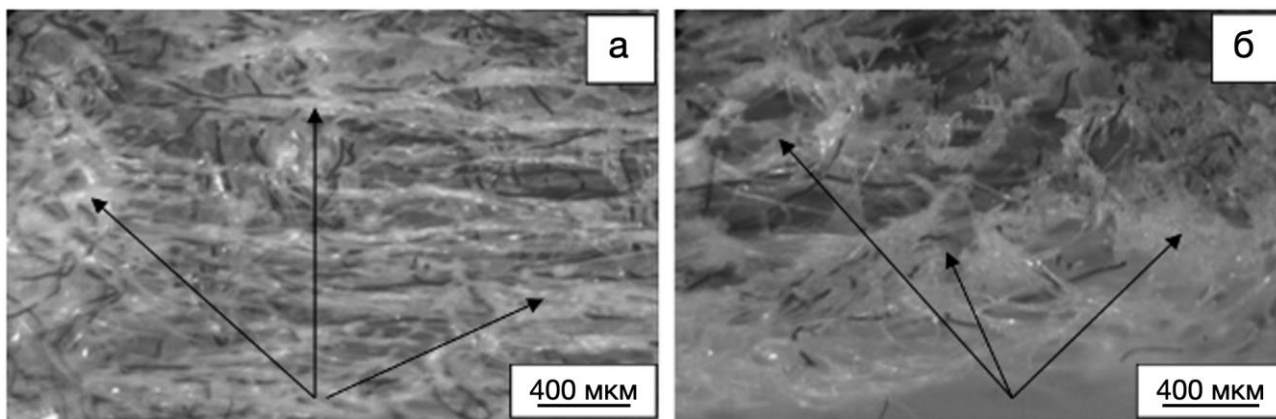


Рис.21. Микрофотографии поперечного среза пропитанных материалов, полученных оксифторированием нетканого полотна в течение 2 ч и степенью пропитки 0,4 (а) и 1,2 (б) (на рисунке слева (а) стрелками показаны «блоки», в которых концентрируются частицы каучука, на рисунке справа (б) стрелками показано пространство между «блоками», в котором концентрируются частицы каучука)

Оксифторирование увеличивает смачивание поверхности волокон водой, о чем свидетельствует уменьшение краевого угла с $67,2^\circ$ для исходного полиэфира до 8° для полиэфира, оксифторированного в течение 2 часов (табл.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° (табл.3), соответственно. Полученный результат позволяет оценивать смачиваемость волокон нетканого материала латексом по результатам исследования смачиваемости полиэфирных пленок водой (табл.2).

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 (табл.2). При времени оксифторирования 0,5 и 1,0 ч модифицируются отдельные участки поверхности полиэфирных волокон, что приводит к распределению части частиц каучука в объеме «блоков» и части частиц между «блоками». Такое распределение частиц отражается линейными зависимостями воздухопроницаемости от степени пропитки (рис.20, зависимости 2 и 3).

Оксифторирование всей поверхности волокон достигается при времени обработки более 1,5 ч, что отражается концентрированием частиц каучука в «блоках» и в свободном пространстве между «блоками» (рис.21а). 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» (рис.21б) и снижению проницаемости воздуха (рис.20, 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 полотен 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»

Диссертация выполнена в рамках Государственных заданий Минобрнауки России № FZRR-2020-0024 и № FZRR-2023-0003 и Гранта им. В.Е. Фортова Московского Политеха.

Публикации соискателя по теме диссертации в рецензируемых изданиях, индексируемых в базе данных RSCI и международных базах данных Scopus и Web of Science

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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
5. **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.
6. 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.
7. 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.

В других рецензируемых изданиях:

8. **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.
9. Кондратов А.П., **Евдокимов А.Г.** Патент на полезную модель № RU 146049, 05.05.2014.