

Влияние состава дисперсий полиуретана на твердость композиционных полировальных материалов

Influence of composition of polyurethane dispersions on the hardness of composite polishing materials

О.В. КОЖЕВНИКОВА¹, Н.И. ГОДИН¹, А.Ю. ЖАЛЫБИНА², А.С. СОРОКИНА², А.В. ДЕДОВ²

O.V. KOZHEVNIKOVA¹, N.I. GODIN¹, A.YU. ZHALYBINA², A.S. SOROKINA², A.V. DEDOV²

¹ ФГБОУ ВО «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина», Москва, Россия

² ФГАОУ ВО «Московский политехнический университет», Москва, Россия

¹ A.N. Kosygin Russian State University, Moscow, Russia

² Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia

dedovs55@rambler.ru

Исследовано влияние состава водных дисперсий полиуретана на твердость композиционных полировальных материалов, полученных пропиткой дисперсиями нетканого иглопробивного полотна из полиэтилентерефталатных волокон линейной плотности 0,33 текс. Дополнительно учитывали влияние на твердость материалов изменения объема полотна в процессе пропитки. Использовали дисперсии IMPRANIL DL 1380 (КНР) и отечественные дисперсии Аквапол-11 и Аквапол-21. Получены зависимости твердости композиционных материалов от степени пропитки и коэффициента пористости. При равной степени пропитки максимальную твердость имеют композиционные материалы, полученные пропиткой полотна дисперсией IMPRANIL DL 1380 (КНР). Твердость материалов зависит от подвижности волокон поверхностного слоя полотна и композиционных материалов. Изменение структуры поверхностного слоя полотна в процессе пропитки определяется смачиваемостью волокон дисперсиями полиуретанов.

Ключевые слова: нетканое полотно, дисперсии полиуретана, твердость композиционных материалов

The influence of the composition of aqueous polyurethane dispersions on the hardness of composite polishing materials obtained by impregnating a non-woven needle-punched fabric made of polyethylene terephthalate fibers with a linear density of 0.33 tex with the dispersions has been studied. Additionally, the effect of change in the fabric's volume during impregnation process on the hardness of the materials was taken into account. IMPRANIL DL 1380 (PRC) and domestic Aquapol-11 and Aquapol-21 dispersions were used. The relationships between the hardness of the composite materials and the degree of impregnation as well as the porosity coefficient have been obtained. At the same degree of impregnation, the composite materials obtained by impregnating the fabric with IMPRANIL DL 1380 dispersion (PRC) exhibit the maximum hardness. The hardness of materials depends on the mobility of the fibers of the surface layer of the fabric and composite materials. The change in the structure of the surface layer of the fabric during the impregnation process is determined by the wettability of the fibers by the polyurethane dispersions.

Keywords: nonwoven fabric, polyurethane dispersions, hardness of composite materials

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-02-23-26

Для полирования стекол, керамики и металлов используют пористые композиционные материалы, полученные пропиткой нетканых иглопробивных полотен из синтетических волокон [1, 2] водными дисперсиями полиуретанов [3–5]. Эффективность обработки поверхностей в основном определяется твердостью полировальных материалов [6–9], от которой также зависит продолжительность непрерывного процесса полирования.

Авторы статьи исследовали влияние степени пропитки на твердость композиционных материалов, полученных пропиткой водной дисперсией полиуретана IMPRANIL DL 1380 (КНР) полотен различного состава [10, 11]. В настоящее время предложены отечественные водные дисперсии полиуретанов [12, 13], что определяет практическое значение оценки применения различных дисперсий для получения композиционных полировальных материалов заданной твердости.

Кроме того, практическое значение имеет установление соотношения между твердостью и пористостью композиционных материалов, которая, наряду с твердостью, влияет на эффективность полирования, особенно при использовании химического полирования [14]. Оценка пористости композиционных материалов с учетом только степени пропитки или заполнения частицами полиуретана пространства между волокнами ограничена возможностью изменения объема полотен в процессе пропитки [15, 16].

Целью работы является исследование влияния состава водных дисперсий полиуретанов и изменения объема полотен в процессе

пропитки на твердость композиционных полировальных материалов.

В качестве объекта исследования использовали нетканое иглопробивное полотно из полиэтилентерефталатных волокон линейной плотности 0,33 текс или диаметром 20–25 мкм (ТУ 6-13-0204077-95–91). Волокнистый холст получали механическим способом формирования и упрочняли при плотности основного прокатывания 180 см⁻². Поверхностная плотность полотна составляла 0,30–0,35 кг/м², толщина – 3,0–3,5 мм и объемная плотность – 110–120 кг/м³.

Для пропитки полотна использовали водные дисперсии анионного стабилизированного алифатического полиуретана марки IMPRANIL DL 1380 (КНР) с концентрацией полиуретана 50 ± 5% и анионного стабилизированного ароматического полиуретана марок Аквапол-11 (АКВ-11) и Аквапол-21 (АКВ-21) производства ООО «НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева» (г. Владимир) с концентрацией полиуретана 40 ± 5%. Свойства использованных в работе дисперсий исследованы в работе [12].

Образцы полотна размером 10×10 см погружали в емкость, заполненную водной дисперсией полиуретана комнатной температуры, и прокатывали валиком в течение 3–5 мин, что достаточно для полного заполнения дисперсией объема полотна. Степень пропитки регулировали разбавлением исходных дисперсий дистиллированной водой. После извлечения из емкости образцы прокатывали между отжимными валами с зазором, равным 1/10 толщины полот-

на. Термообработку пропитанного полотна выполняли при температуре 160°C до постоянной массы.

Степень пропитки рассчитывали по формуле:

$$C_M = \frac{m_1 - m}{m}, \tag{1}$$

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

Твердость полотна и композиционных материалов определяли на приборе ТШМ-2 [11] по ГОСТ 20403–75 и рассчитывали из уравнения:

$$H = \frac{P}{\pi dh}, \tag{2}$$

где H – твердость, Н/см²; P – постоянная нагрузка на образец, равная 10 Н; d – диаметр металлического шарика, равный 0,5 см; h – глубина вдавливания шарика в образец, см.

Глубину вдавливания шарика в полотно и композиционные материалы измеряли в пяти точках, равномерно распределенных по площади образцов размеров 10×10 см. Максимальная относительная ошибка определения твердости полотна и материалов различного состава не превышала ± 8%.

Коэффициент пористости (δ , отн. ед.) композиционных материалов, рассчитывали из уравнения:

$$\delta = 1 - \frac{m_f/p_f + m_{PY}/p_{PY}}{V}, \tag{3}$$

где m_f – масса образца полотна до пропитки, кг; p_f – плотность полиэтилентерефталатного волокна, кг/м³, равная 1370 кг/м³; m_{PY} – масса полиуретана в образце, кг; p_{PY} – плотность полиуретана, кг/м³, равная 920 кг/м³; V – объем образцов композиционных материалов, м³.

Зависимости H от C_M и δ представлены на рис. 1 и 2 соответственно.

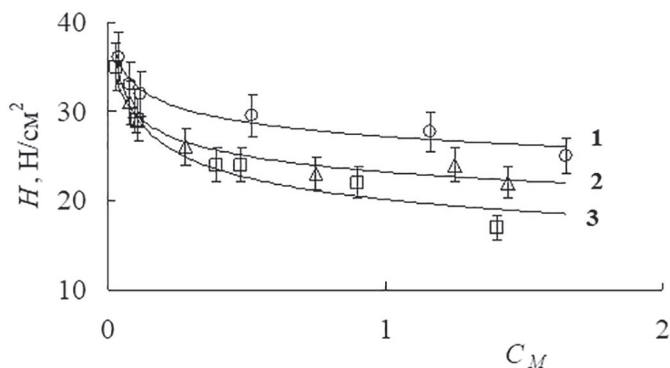


Рис. 1. Зависимости твердости образцов композиционных материалов от степени пропитки дисперсиями IMPRANIL (1), АКВ-1 (2) и АКВ-21 (3).

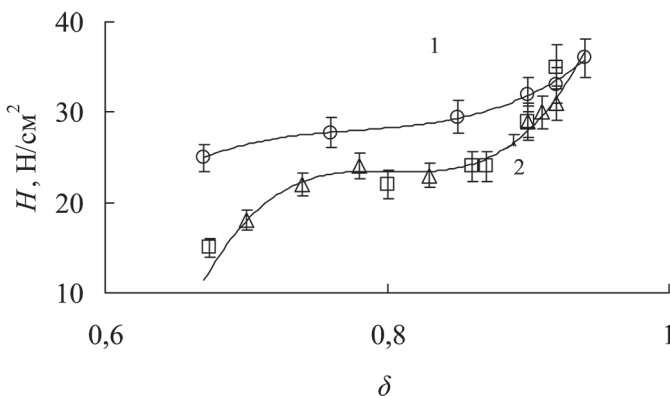


Рис. 2. Зависимости твердости образцов от коэффициента пористости композиционных материалов, полученных при использовании дисперсии IMPRANIL (1), АКВ-11 (2) и АКВ-21 (3) – обобщенная зависимость 2.

Из зависимостей H от C_M и δ следует, что при возрастании степени пропитки и, соответственно, уменьшении коэффициента пористости твердость композиционных материалов различного состава снижается. По сравнению с зависимостями H от C_M (рис. 1) зависимости H от δ (рис. 2) отражают более сложное соотношение между твердостью и коэффициентом пористости материалов.

Соотношение между H и C_M с коэффициентом корреляции не менее 0,92 отражается зависимостями экспоненциального вида,

согласно которым твердость композиционных материалов непрерывно уменьшается по мере возрастания степени пропитки. Твердость образцов материалов заметно снижается при возрастании степени пропитки от 0 до 0,2. Дальнейшее увеличение степени пропитки незначительно влияет на твердость (рис. 1). При равной степени пропитки максимальную твердость имеют материалы, полученные при использовании дисперсии IMPRANIL, минимальную твердость – материалы, полученные при использовании дисперсии АКВ-21 (рис. 1, зависимости 1 и 3 соответственно).

Соотношение между H и δ зависит от состава дисперсий. Влияние пористости на твердость материалов, полученных при использовании дисперсий АКВ-11 и АКВ-21, описывается обобщенной зависимостью (рис. 2, зависимость 2) и индивидуальной зависимостью для материалов, полученных при использовании дисперсии IMPRANIL (рис. 2, зависимость 1).

Заметное снижение твердости наблюдается при уменьшении коэффициента пористости от 0,94 (коэффициент пористости полотна) до 0,85. Для материалов, полученных при использовании дисперсии IMPRANIL, при изменении коэффициента пористости от 0,85 до 0,68 происходит относительно небольшое снижение твердости (рис. 2, зависимость 1). При использовании для пропитки дисперсий полиуретанов марки АКВ-11 и АКВ-21 при изменении коэффициента пористости от 0,85 до 0,72 твердость практически не изменяется, и при коэффициенте пористости менее 0,72 резко падает (рис. 2, зависимость 2).

Метод определения изменения объема полотна в процессе пропитки включает установление величины отношения между коэффициентами уравнений следующего общего вида [15, 16]:

$$\frac{p_c}{p} - 1 = \frac{k_p}{p} C_M, \tag{4}$$

где p_c – плотность композиционного материала, полученного при определенной степени пропитки, кг/м³; p – плотность полотна, кг/м³; k_p – коэффициент размерности, кг/м³.

Отношение k_p/p используется для определения изменения объема полотна при пропитке. Постоянный объем отражается выполнением условия $k_p/p = 1$, что свидетельствует о зависимости плотности композиционных материалов от степени пропитки или от заполнения частицами полиуретана пространства между волокнами. Уменьшение объема полотна соответствует условию $k_p/p > 1$, а возрастание объема полотна – $k_p/p < 1$ [15, 16].

Уравнение (4) описывает линейные зависимости $[p_c/p - 1] = f(C_M)$, тангенс угла наклона которых равен отношению k_p/p , для композиционных материалов различной степени пропитки, представленные на рис. 3.

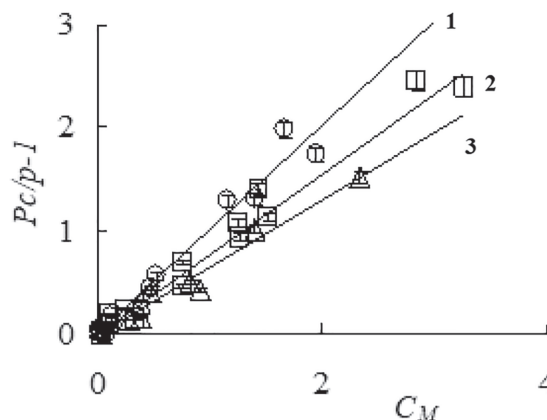


Рис. 3. Влияние степени пропитки на параметр $[p_c/p - 1]$ композиционных материалов, полученных при использовании дисперсий IMPRANIL (1), АКВ-21 (2) и АКВ-11 (3).

В уравнениях, которые описывают зависимости $[p_c/p - 1]$ от C_M композиционных материалов, полученных при использовании дисперсий IMPRANIL, АКВ-11 и АКВ-21, отношение k_p/p имеет значения 1,00; 0,78 и 0,65 соответственно. Из значений отношения k_p/p следует, что при применении дисперсии IMPRANIL объем полотна не изменяется, при использовании дисперсий АКВ-11 и АКВ-21 объем полотна возрастает на 22 и 35% соответственно.

Глубина вдавливания шарика в полотно зависит от подвижности волокон. Следствием относительно высокой подвижности является сдвиг волокон в плоскости поверхности полотна, что приводит к значительной глубине погружения шарика. При ограниченной подвижности волокон перемещаются в направлении движения шарика, что приводит к уплотнению волокон под шариком и снижает глубину проникновения.

При пропитке частицы полиуретана формируют между волокнами мостики, которые ограничивают подвижность волокон [15–18]. Подвижность волокон снижается при увеличении степени пропитки, что является следствием возрастания числа и прочности мостиков. Поэтому твердость композиционных материалов должна возрастать с увеличением степени пропитки, что не соответствует экспериментальным данным работы (рис. 1) и ранее полученным результатам [10–12].

Глубина вдавливания шарика в полотно составила 1,5–1,6 мм, что соответствует половине толщины полотна. При степени пропитки, равной 1,0, больше которой твердость композиционных материалов практически не зависит от степени пропитки (рис. 1), глубина вдавливания шарика в материал на основе дисперсии IMPRANIL составляет 1,8 мм. Для материалов на основе дисперсий АКВ-11 и АКВ-21 шарик вдавливается на глубину 2,4 и 3,0 мм соответственно, что с учетом возрастания объема полотна в процессе пропитки на 22 и 35% соответственно (смотри выше значения отношения k_p/p для этих материалов) также приближается к половине толщины материалов.

При степени пропитки меньше 1,0 получены материалы с повышенной твердостью (рис. 1), что, согласно уравнению (2), отражает уменьшение глубины вдавливания шарика. Полученные результаты свидетельствуют о том, что твердость композиционных материалов зависит от подвижности волокон в поверхностном слое, изменение которой в процессе пропитки зависит от состава дисперсий.

В процессе прокаливания первоначально происходит уплотнение поверхностного слоя иглопробивного полотна, а после достижения определенной плотности слоя возрастает вероятность захвата волокон зубринами игл и их переориентации в направлении, перпендикулярном поверхности полотна. При уплотнении и переориентации волокна поверхностного слоя изменяют конфигурацию и переходят в деформируемое состояние.

Различная твердость материалов, полученных при использовании дисперсий IMPRANIL, АКВ-11 и АКВ-21, объясняется влиянием состава дисперсий на смачиваемость ими поверхности волокон. Следствием относительно низкой смачиваемости волокон дисперсией IMPRANIL является сохранение в процессе пропитки поверхностного уплотненного слоя, который удерживает разбавленные дисперсии, что приводит к формированию мостиков между волокнами поверхностного слоя и повышенной по сравнению с другими дисперсиями твердостью материалов с относительно небольшой степенью пропитки.

Смачивание поверхности волокон дисперсиями АКВ-11 и АКВ-21 уменьшает трение между ними, что приводит к выходу волокон поверхностного слоя из зацепления друг с другом с увеличением толщины полотна (рис. 3). Следствием снижения плотности упаковки волокон является небольшая способность поверхностного слоя удерживать дисперсии, что снижает образование мостиков и ведет к пониженной твердости материалов по сравнению с материалами на основе дисперсии IMPRANIL (рис. 1).

При степени пропитки больше 1,0 между волокнами образуется предельное количество мостиков, и дальнейшее возрастание степени пропитки практически не влияет на твердость материалов (рис. 1). Различное смачивание волокон водными дисперсиями полиуретанов разных марок объясняет отличия между твердостью материалов. Однако требуется объяснение снижения твердости композиционных материалов различного состава по сравнению с твердостью полотна (рис. 1).

Можно предположить, что подвижность волокон в различной степени влияет на твердость полотна. С одной стороны, относительно высокая подвижность волокон снижает твердость. С другой стороны, увеличенная подвижность волокон приводит к равномерному распределению давления шарика на большую поверхность,

что отражается возрастанием твердости. При пропитке фиксируется положение волокон, что снижает площадь распределения давления шарика на поверхности материалов с возрастанием глубины вдавливания шарика и уменьшением твердости материалов.

Сложное соотношение между H и δ , которое зависит от состава дисперсий разных марок (рис. 2), определяется влиянием увеличения объема полотна на неравномерное распределение частиц полиуретана в полотне. При коэффициенте пористости 0,85 дисперсии АКВ-11 и АКВ-21 концентрируются на границе раздела поверхностного слоя с пониженной плотностью упаковки волокон и объема с образованием мембраны, которая определяет твердость материалов. При изменении коэффициента пористости от 0,85 до 0,68 происходит увеличение содержания частиц полиуретана в мембране, что выражается в постоянной твердости материалов. Повышенная твердость этих материалов по сравнению с материалами, коэффициент пористости которых меньше 0,68, объясняется достаточно высокой подвижностью волокон в мембране, что приводит к равномерному распределению давления при вдавливании шарика. Для материалов с коэффициентом пористости ниже 0,68, получение которых связано с использованием концентрированных дисперсий, значительное ограничение подвижности волокон в мембране отражается резким падением твердости (рис. 2).

Выводы

1. При равной степени пропитки твердость композиционных материалов, полученных пропиткой нетканого иглопробивного полотна дисперсией IMPRANIL DL 1380 (KHP), превосходит твердость материалов на основе дисперсий АКВ-11 и АКВ-21.

2. Твердость композиционных материалов зависит от изменения объема полотна в процессе пропитки, следствием увеличения которого является снижение твердости.

3. Твердость композиционных материалов зависит от подвижности волокон поверхностного слоя полотна и композиционных материалов.

Литература

1. Dubrovski P.D., Brezocnik M. The modelling of porous properties regarding PES/CV-blended nonwoven wipes // *Fibers and Polymers*. 2012. V. 13, N4. P. 363–370. DOI: 10.1007/s12221-012-0363-x.
2. 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, N12. P. 3009–3015. DOI: 10.1007/s12221-020-0096-1.
3. Lokhande G. P., Chambhare S. U., Jagtap R. N. Anionic water-based polyurethane dispersions for antimicrobial coating application // *Polym. Bulletin* 2017. V. 74, N11. P. 4781–4798. DOI: 10.1007/s00289-017-1965-7.
4. Zhang F., Wei X. Study of ionic/nonionic polyurethane dispersions with high solid content and low viscosity using a complex hydrophilic chain-extending agent // *J. Coatings Technol. Research* 2018. V. 15, N1. P. 141–148. DOI: 10.1007/s11998-017-9965-y.
5. Mestry S.U., Khuntia S.P., Mhaske S.T. Correction to: Development of waterborne polyurethane dispersions (WPUDs) from novel cardanol based reactive dispersing agent // *Polym. Bulletin* 2021. V. 78, N1. P. 6835–6840. DOI: 10.1007/s00289-020-03504-w.
6. Lichtner A., Roussel D., Röhrrens D., Jauffres D., Villanova J., Martin C.L., Bordia R. K. Anisotropic sintering behavior of freeze-cast ceramics by optical dilatometry and discrete-element simulations // *Acta Mater.* 2018. V. 155. P. 343. DOI: 10.1016/j.actamat.2018.06.001.
7. Rakshit R., Das A. K. A review on cutting of industrial ceramic materials // *Precis. Eng.* 2019. V. 59, N2. P. 90. DOI: 10.1016/j.precisioneng.2019.05.009.
8. Keerthi P. P.S., Anoop Kumar S., Prasad P. P.C., Hemalatha K. A review of partial ductile mode machining for brittle materials // *IOP Conference Series: Mater Sci Eng.* 2018. V. 455, N1. P. 12057. DOI: 10.1088/1757-899X/455/1/012057.
9. Quan J., Fang Q., Chen J., Xie C., Liu Y., Wen P. Investigation of subsurface damage considering the abrasive particle rotation in brittle material grinding // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2017. V. 90, N9/12. P. 2461. DOI: 10.1088/2631-7990/ab103b.
10. Бокова Е.С., Кожевникова О.В., Асметков И.Д., Дедов А.В. Твердость композиционного полиуретанового материала на

- основе нетканого полотна, пропитанного водной дисперсией полиуретана // В сборнике: Современные инженерные проблемы в производстве товаров народного потребления. Сборник научных трудов Международного научно-технического симпозиума IV Международного Косыгинского Форума «Проблемы инженерных наук: формирование технологического суверенитета». Москва. 2024. С. 213–217. EDN: HPIALO.
11. Годин Н.И., Назаров В.Г., Дедов А.В. Твердость обработанного нетканого иглопробивного полотна на основе смеси синтетических волокон // Пластические массы. 2025. №2. С. 42–45. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2025-02-42-45>.
 12. Терашкевич Д.И., Бокова Е.С., Евсюкова Н.В. Разработка жестких полировальных материалов для применения в микроэлектронике // Пластические массы. 2024. №2. С. 39–44. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2024-02-39-44>.
 13. Kovalenko G.M., Kozhevnikova O.V., Bokova E.S., Lomotskii N.R. Electrospinning of Akvapol® Modified Polyurethane Aqueous Dispersions // Fibre Chemistry. 2024. V. 55, N2. P. 313–317. DOI: 10.1007/s10692-024-10482-6.
 14. Ein-Eli Y., Starosvetsky D. Review on copper chemical–mechanical polishing (CMP) and post-CMP cleaning in ultra large system integrated (ULSI)-An electrochemical perspective // Electrochimica Acta. 2007. V. 52, N5. P. 1825–1838. DOI:10.1016/j.electacta.2006.07.039.
 15. Pereverzeva T.A., Efremova E.Yu., Chernousova N.V., Dedov A.V. Compressibility of composite materials based on fibrous fillers of various compositions // Inorganic Mater: Appl. Res. 2024. V. 15, N2. P. 414–419. DOI: 10.30791/1028-978X-2023-7-57-64.
 16. Асметков И.Д., Годин Н.И., Дедов А.В. Влияние режимов пропитки на пористую структуру композиционных материалов с волокнистым наполнителем из полипропиленовых волокон // Пластические массы. 2024. №6. С. 19–22. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2024-06-19-22>.
 17. Dedov A.V. Needle-punched material structure of small impregnation with latex // Polym. Sci. Series D. 2012. V. 5, N3. P. 231–233. DOI:10.1134/S1995421212030045.
 18. 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 Mater.: Appl. Res. 2018. V. 9, N1. P. 47–51. DOI: 10.1134/S2075113318010094.
-
-