

условиям факторного эксперимента, влиянием масштабного фактора и скорости нагружения.

Схема б. При развитии множественного скольжения частота  $\omega_z$  в 1,6-2,1 раза больше, чем самые длинноволновые смещения  $\varepsilon_{xy}$ . Характерна для скоростей деформации  $5 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$  и более и размера зерна  $80 \div 150 \text{ мкм}$ .

Схема в. Отражает осцилляцию в пределах одной системы скольжения. Характерна для мелкокристаллических образцов с размером зерна 30 мкм.

В общем случае осуществляется сложная зависимость между волной сдвига  $\varepsilon_{xy}$  и поворотной модой деформации, так как возникает суперпозиция схем вовлечения множественного скольжения. При больших степенях деформация всегда приближалась к величине  $4,8 \div 5,2 \text{ мм}$ , что сравнимо с поперечным размером образца.

В заключение отмечаем, что результаты анализа кинетики развития пластических деформаций резонансным методом в большой степени совпадают с экспериментальным исследованием методом двухэкспозиционной спекл-интерферометрии [3].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Панин В.Е., Лихачев В.А., Гриняев Ю.В. Структурные уровни деформации твердых тел. - Новосибирск: Наука, 1985. - 229 с.
2. Бор Г. Почти периодические функции. - ГТТИ, 1934.
3. Фролов К.В., Панин В.Е., Зеув А.Б. и др. Релаксационные волны при пластической деформации // Изв. вузов. Физика. - 1990. - №2-№19.

### ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЗМА ПРОЦЕССА ПРОПИТКИ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛОТЕН НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ КОЖ

С.В.Семеновко,  
А.А.Ляшко  
Белгородская коммерческая  
академия потребительский  
кооперации

Процесс пропитки волокнистых полотен является одним из основных в ряде производств, в том числе и в технологии синтетических кож. Проведение этого процесса определяет весь комплекс физико-механических свойств получаемых материалов, их надежность в последующей эксплуатации. Исследованию процесса пропитки посвящено значительное число работ [1 - 5], в которых изучены некоторые его закономерности, например, влияние вязкости пропиточной композиции, по-

верхностных свойств волокна и раствора на кинетику пропитки, влияние полимерасвязующего на свойства получаемого материала. Однако, проблема качественного проведения процесса пропитки на промышленном оборудовании остается в ряде случаев нерешенной и актуальной. Это требует дальнейших усилий в исследовании механизма процесса и его количественном описании. Продолжающееся развитие теории, в частности, полученное авторами работы [5] уравнение кинетики пропитки с учетом эффекта заземления воздуха в тупиковых капиллярах, позволяет существенно продвинуться в этом направлении. Так, например, пропитка стекложгутов полимерными смолами количественно описана в работах Колосова [6]. В настоящей работе исследуется кинетика пропитки нетканого волокнистого полотна растворами полиэфируретанов (ПЕУ) в диметилформамиде (ДМФА).

Основные уравнения, описывающие процесс пропитки пористых тел, получены на основе закономерностей поднятия жидкостей по капилляру правильной формы (уравнение Уошбурна) и течения жидкостей через пористые тела (закон Дарси) [1] и результатов работ [5, 6].

Исходное уравнение равновесия сил, действующих в пористом материале, по которому движется фронт жидкости, имеет вид:

$$\sum P_i = P_{\text{кап}} + P_{\text{гидр}} + P_{\text{вязк}} = 0, \quad (1)$$

где:

$P_{\text{кап}} = S_{\text{уд}} \times \sigma \times \cos \theta$  - капиллярные силы,

$P_{\text{гидр}} = -\varepsilon \times \rho \times g \times h$  - гидростатические силы,

$P_{\text{вязк}} = -\frac{S_{\text{тр}}}{R_{\text{эф}}} \times \eta \times h \times \frac{dh}{dt}$  - силы вязкого трения,

$S_{\text{уд}}$  и  $S_{\text{тр}}$  - удельная поверхность пористого тела и поверхность трения течения жидкости (они примерно равны),

$\sigma \times \cos \theta$  - произведение поверхностного натяжения пропитывающей жидкости на косинус краевого угла смачивания поверхности волокна,

$\varepsilon$  - пористость,

$\rho$  и  $\eta$  - плотность и вязкость пропитывающей жидкости,

$h$  - высота поднятия жидкости по пропитываемому материалу,

$R_{\text{эф}}$  - эффективный радиус пор, создающих среднее капиллярное давление,  $R_{\text{эф}} = 2 \times \varepsilon / S_{\text{уд}}$ .

Для случая продольной пропитки пучка волокон получено выражение [6]:

$$t_1 = \frac{h_{\infty}}{\alpha_0} \times \left[ \left( 1 - \frac{h}{h_{\infty}} \right) - \ln \left| S \times \sigma \times \cos \theta \times \left( 1 - \frac{h}{h_{\infty}} \right) \right| \right], \quad (2)$$

где:  $h_{\infty}$  - максимальная высота подъема жидкости по полотну

$$h_{\infty} = \frac{S_{уд} \times \sigma \times \cos\theta}{\rho \times g \times \varepsilon}, \quad (3)$$

$$\alpha_0 = \frac{\rho \times g \times \varepsilon \times R_{эф}}{\eta S_{тр}} \quad (4)$$

для малых времен:

$$t_1 = \frac{h_{\infty}}{\alpha_0} \times \left[ 1 - \ln \left( S_{уд} \times \sigma \times \cos\theta \right) + \frac{h^2}{2h_{\infty}^2} \right]. \quad (5)$$

Для поперечной пропитки пучка волокон без учета эффекта защемления воздуха (тупиковости капилляров):

$$t_2 = \frac{\eta \times l^2}{2K(R_{эф}) + \sum P_i}, \quad (6)$$

где

$l$  - глубина проникновения жидкости,

$\sum P_i = P_{гидр} + P_{кап}$ ,

$K(R_{эф})$  - коэффициент проницаемости, равный для цилиндрического капилляра  $R^2/8$ .

При учете эффекта защемления воздуха выражение (6) принимает вид [5, 6]:

$$2 = \frac{8 \times \eta \times l_0^2 \beta}{K(R_{эф}) \times (P_{кап} + P_{гидр})} \times \left\{ 0,5\gamma^2 + (1-\beta) \times \left[ \beta \times \ln \left( \frac{\beta}{\beta-\gamma} \right) - \gamma \right] \right\}, \quad (7)$$

где  $\gamma = l/l_0$ ,

$$\beta = \frac{P_{кап} + P_{гидр}}{P_{кап} + P_{гидр} + P_0},$$

$P_0$  - исходное давление газа в капилляре,

$l_0$  - длина капилляра,

$\beta \times l_0$  - предельная глубина проникновения.

В работе исследовали процесс пропитки иглопробивного нетканого полотна, содержащего 50% полиэтиленерефталатных (ПЭТФ) волокон линейной плотностью 0,33 текс и 50% усадочных сополиэфирных волокон линейной плотностью 0,17 текс. Холст сформирован аэродинамическим способом на агрегате фирмы "Ферер". Плотность иглопрокалывания составила 480 проколов на 1 см<sup>2</sup>. Величина усадки полотна при термообработке - 27%. Толщина полотна составила  $3,0 \pm 0,2$  мм, объемная плотность  $0,2 \pm 0,01$  г/см<sup>3</sup>. Полотно пропитывали растворами ПЭУ марки "Витур 6322", вязкость растворов варьировали путем изменения

концентрации ПЭУ в растворе от 11 до 15%.

Кинетика пропитки образцов полотна изучалась двумя методами. В первом с помощью катетометра КМ-6 измерялась высота подъема ( $h$ ) пропиточного раствора на полоске полотна, нижним концом опущенной в раствор, в определенный момент времени. Опыт проводили на 3 образцах. Отклонения измеренных величин  $h$  от среднего значения не превышали 2%. Суть второго метода заключалась в определении с помощью торсионных весов изменения в процессе пропитки массы образца полотна размером  $4 \times 4$  см<sup>2</sup>, опущенного на определенную глубину в пропиточный раствор с определенной вязкостью. При этом рассчитывалась доля объема воздуха, содержащегося в полотне и вытесненного в определенный момент времени пропиточным раствором ( $\Delta V/V$ ). Опыт проводился на 6 образцах. Отклонения величин  $\Delta V/V$  от средних значений не превышали 5%.

На рис. 1 показаны кинетические зависимости высоты подъема растворов ПЭУ с различной вязкостью по полоске нетканого материала, опущенного нижним концом в пропиточный раствор. Прямолинейность кинетических зависимостей в координатах  $h^2 - t$ , обратно пропорциональная зависимость тангенса их наклона от вязкости раствора свидетельствуют о правомерности использования капиллярной теории, поскольку это предсказывается уравнением (5) для начальной стадии процесса продольной пропитки. Аналогичный вывод был сделан ранее [1].

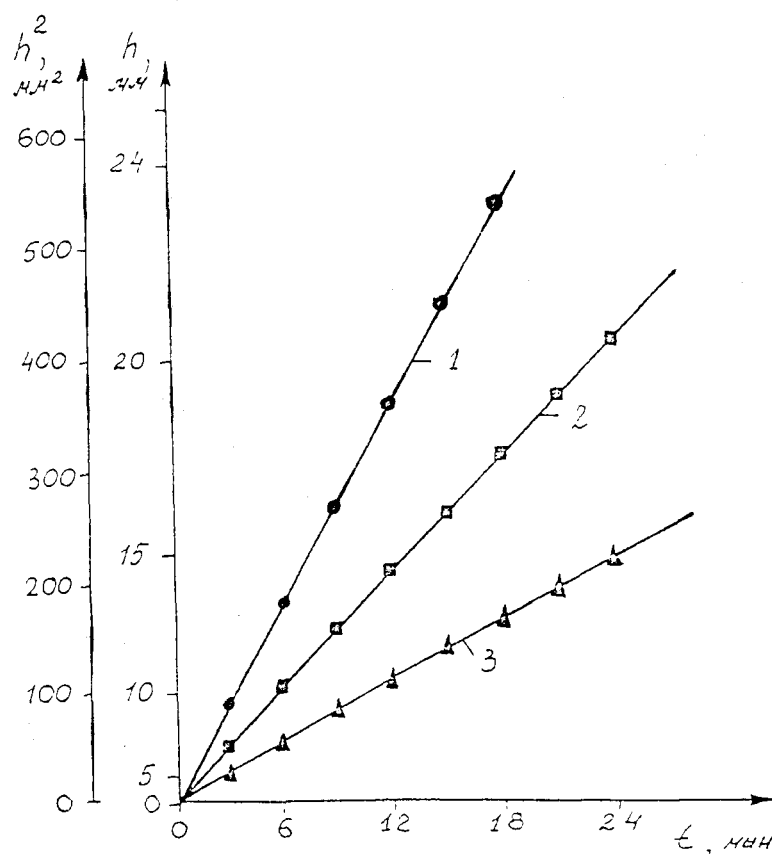


Рис.1. Кинетика подъема раствора ПЭУ в ДМФА по образцу нетканого полотна. Вязкость раствора: 1 - 4 пз, 2 - 8 пз, 3 - 12 пз.

Поскольку основной целью процесса пропитки является вытеснение воздуха из волокнистого материала той или иной жидкостью, в основном эксперименте определялись, как описано выше, кинетические зависимости доли объема вытесненного воздуха от объема межволоконного пространства при различных условиях пропитки. При этом вначале было изучено влияние положения образца материала в пропиточном растворе. Установлено, что при его вертикальном положении скорость пропитки примерно в 4 раза выше, чем при горизонтальном. Это согласуется с имеющимся производственным опытом и обусловлено, на наш взгляд, вытеснением пропиточным раствором воздуха из полотна снизу вверх при вертикальном положении полотна. Это предположение подтверждается отсутствием стадии насыщения при вертикальном положении образца (см. рис. 2 и 3). При горизонтальном положении пропиточный раствор, вошедший в полотно вследствие действия капиллярных сил сверху, предотвращает этот процесс. Полученные данные позволяют рекомендовать конструкции пропиточных устройств, в которых вертикальное положение полотна является преобладающим. По этой же причине при дальнейшем проведении экспериментов мы ограничились вертикальным положением образца полотна в пропиточном растворе.

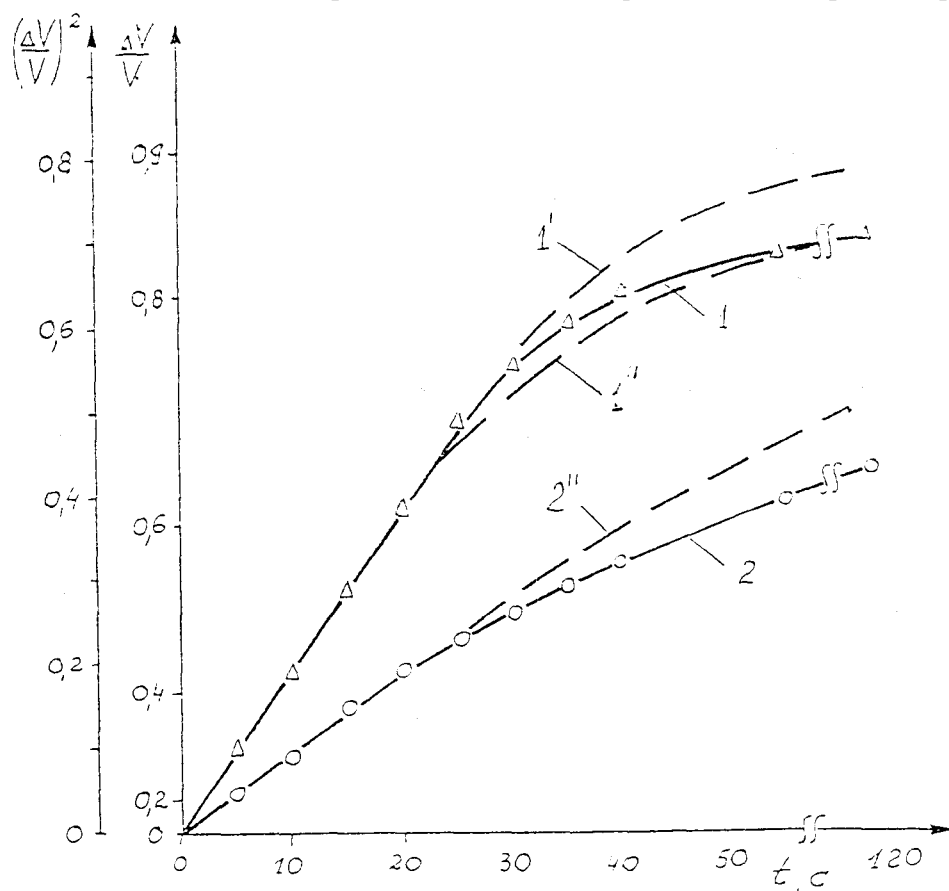


Рис. 2. Кинетика пропитки образца нетканого полотна, погруженного на глубину 125 мм, растворами ПЭУ в ДМФА различной вязкости: 1 - 5 пз, 2 - 10 пз. 1', 1'' и 2'' - расчетные кинетические зависимости (см. текст).

На рис. 2 приведены кинетические зависимости процесса пропитки образцов нетканого иглопробивного материала, опущенного на одинаковую глубину в пропиточный раствор с вязкостью 5 и 10 пз. Попытка определить аналогичную зависимость для раствора с вязкостью 2 пз. не удалась вследствие большой скорости его протекания - уже через 15 с доля вытесненного воздуха достигала предельной величины (~ 0,9). Как видим, начальный участок кинетических кривых прямолинеен, тангенс угла его наклона обратно пропорционален вязкости. Это свидетельствует о том, что на этой стадии имеют место те же закономерности, что и при продольной пропитке (см. рис. 1). Однако, дальнейший ход кинетических зависимостей не может быть описан с помощью уравнения (5). Данные, представленные на рис. 2, позволяют сделать важный практический вывод: вязкость пропиточного раствора не должна превышать величину 5 пз. При большей вязкости скорость пропитки мала и большое количество воздуха в межволоконном пространстве не вытесняется пропиточным раствором.

На рис. 3 показаны аналогичные зависимости для пропитки образцов, опущенных в пропиточный раствор на разную глубину. Несмотря на значительное изменение глубины погружения со 125 до 450 мм и, следовательно, гидростатического давления, различие между кинетическими зависимостями невелико. Это свидетельствует о том, что в исследованном интервале глубин погружения полотна решающую роль в процессе пропитки играют поверхностные силы.

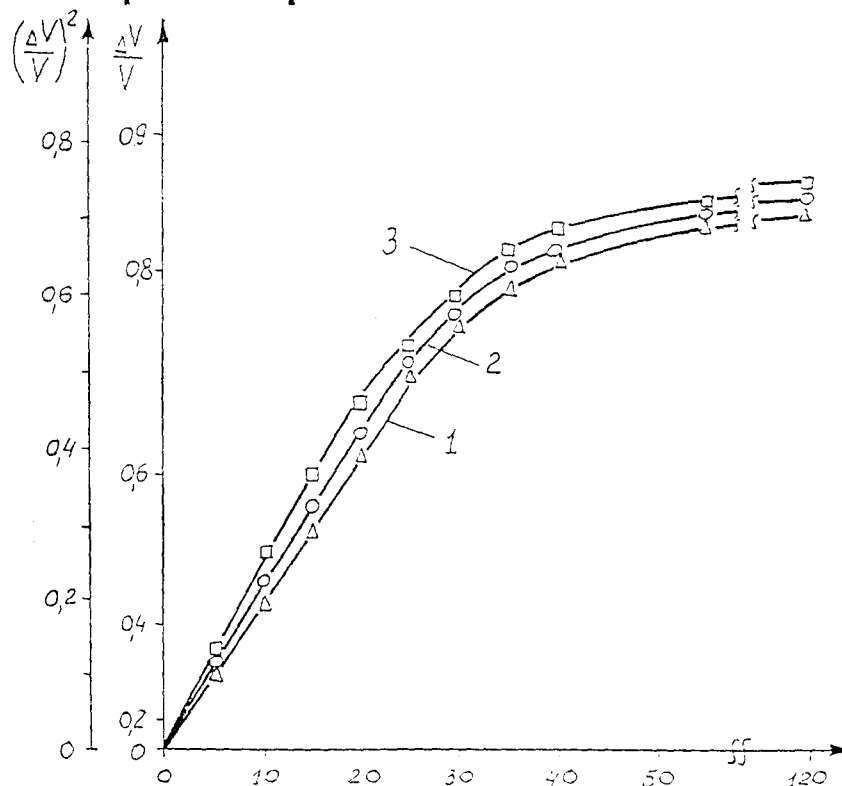


Рис. 3. Кинетика пропитки образцов нетканого полотна раствором ПЭУ в ДМФА вязкостью 5 пз, погруженных на глубину: 1 - 125 мм, 2 - 300 мм, 3 - 475 мм.

Для экспериментально полученных кинетических кривых процесса пропитки (рис. 2 и 3) характерно наличие 3 участков: начального прямолинейного, с относительно крутым подъемом, обратно пропорциональным вязкости раствора; криволинейного и очень пологого, почти прямолинейного участка. Очевидно, на первом ведущую роль играют капиллярные силы. Второму и третьему участкам соответствует этап насыщения - установления равновесия давления воздуха, защемленного пропиточным раствором в середине образца, и гидростатического давления в растворе. Кроме того, на третьем участке, по-видимому, имеет место вытеснение защемленного воздуха раствором через верхнюю торцевую поверхность образца.

Количественный анализ полученных кинетических зависимостей показывает, что они не могут быть описаны уравнениями (2) - для случая продольной пропитки пучка волокон и (6) - для поперечной пропитки без учета защемления воздуха. Правомерность использования уравнения (7) для количественного описания кинетики пропитки проанализируем на примере данных, приведенных на рис.2, кривая 1. Для этого преобразуем уравнение (7) с учетом очевидного равенства:  $\gamma = l / l_0 = \Delta V / V$ . Все величины, стоящие в уравнении (7) перед фигурной скобкой, постоянны и могут быть объединены:

$$K_1 = \frac{8 \times \eta \times l_0^2}{K(R_{эф}) \times (P_{кап} + P_{гидр} + P_0)}, \quad (8)$$

и уравнение примет вид:

$$t = K_1 \times \left\{ 0,5 \times \gamma^2 + (1 - \beta) \times \left[ \beta \times \ln \left( \frac{\beta}{\beta - \gamma} \right) - \gamma \right] \right\}. \quad (9)$$

Здесь  $K_1$  и  $\beta$  - две неизвестные постоянные. Однако,  $\beta$  - предельная доля вытесненного из полотна воздуха, интервал вероятных значений которой можно определить из экспериментальной кривой кинетики пропитки. Так, для кривой 1 на рис. 2 величина  $K_1$  по-видимому, находится в интервале 0,85 - 0,90. Величина  $\beta$  рассчитывается при выбранных значениях  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $t$ . Таким образом, можно подбирать значения величин  $\beta$  и  $K_1$ , позволяющие наилучшим образом описать экспериментальные данные. Так, кривая 1' рассчитана при  $\beta = 0,90$  и  $K_1 = 83$ , а кривая 1'' - при  $\beta = 0,85$  и  $K_1 = 76$ . Как видно, расчетная кривая 1'' значительно лучше согласуется с экспериментальной зависимостью, чем кривая 1'. Характер экспериментальных зависимостей уравнением (9) описывается удовлетворительно. Но, тем не менее, расхождение экспериментальных данных с рассчитанным по уравнению (7) существенно. Это, на наш взгляд, может быть обусловлено тем, что уравнение (7) получено для случая затекания жидкости в единичный капилляр правильной формы с постоянным диаметром. Для нетканого иглопробивного полотна характерно сложное пространственное расположение волокон, в частности,

наличие участков с их плотной упаковкой, по которым жидкость под действием поверхностных сил быстро продвигается вперед, и крупных пор, являющихся препятствием на пути движения жидкости. Воздух в этих порах может оставаться и не вытесненным раствором ПЭУ.

В то же время уравнение (7) удовлетворительно описывает начальный прямолинейный участок кинетической кривой пропитки. Правильно учитывается и влияние вязкости пропиточного раствора на этой стадии процесса. Так, кривая 2'' рассчитана при  $\beta = 85$  и  $K_1 = 152 = 2 \times 76$ , вследствие вдвое увеличенной вязкости пропиточного раствора. Она хорошо согласуется с экспериментальной зависимостью.

Прямолинейность начального участка зависимости  $(\Delta V/V)^2 - t$  свидетельствует о том, что в уравнении (9) вторым членом суммы в фигурных скобках можно пренебречь, и уравнение принимает вид:

$$(\Delta V / V)^2 = \frac{2 R_{эф} \times (P_{кап} + P_{гидр})}{8 \times \eta \times l_0}. \quad (10)$$

Анализ приведенных на рис. 3 данных позволяет сопоставить поверхностные силы и силы гидростатического давления. Для этого приведем уравнение (10) к виду:

$$\frac{(\Delta V / V)^2}{t} = K_2 \times (P_{кап} + \rho \times g \times h), \quad (11)$$

т.е. тангенс угла наклона начального участка зависимости  $(\Delta V/V)^2 - t$  прямо пропорционален глубине погружения образца, что и подтверждается экспериментальными данными, приведенными на рис. 4.

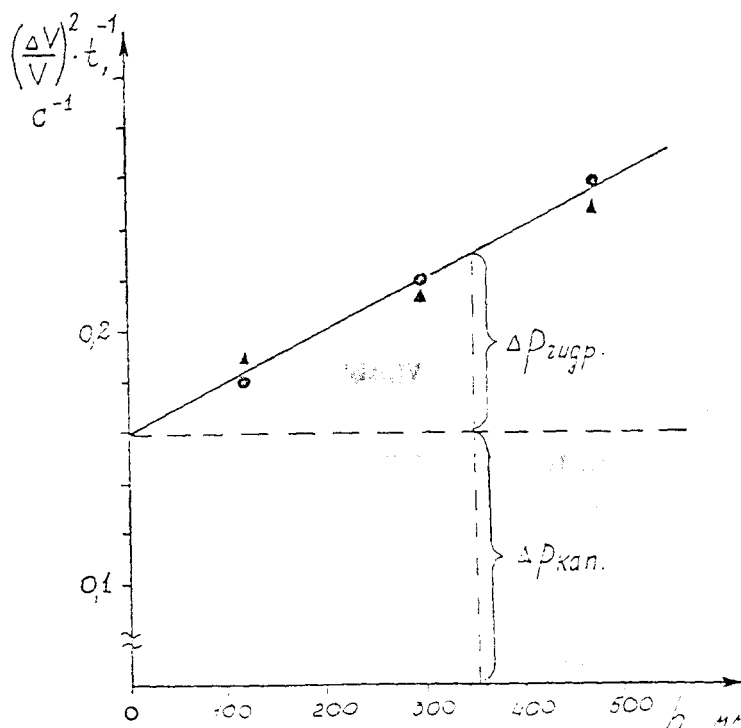


Рис. 4. Зависимость величины  $(\Delta V / V)^2 \cdot t^{-1}$  (см. рис. 3) от глубины погружения образца.



Участок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, прямо пропорционален капиллярным силам, а расстояние от него до ординаты точки при определенном значении  $h$  - гидростатическим силам. Из рис. 4 следует, что равенство капиллярных и гидростатических сил достигается лишь при глубине погружения образца 800 мм. При меньшей глубине погружения полотна основную роль в процессе пропитки играют поверхностные силы.

Таким образом, количественный анализ экспериментальных данных показывает, что при двухсторонней поперечной пропитке нетканого волокнистого полотна растворами ПЭУ в ДМФА происходит защемление воздуха в его середине. Соответствующее уравнение (7) может быть использовано для количественной оценки скорости пропитки. Полученные результаты позволяют сделать ряд практических выводов: вязкость пропиточного раствора не должна превышать 5 пз; конструкция пропиточной ванны должна обеспечивать преимущественно вертикальное положение полотна; увеличение глубины ванны не вызывает существенного ускорения процесса пропитки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Воюцкий С.С. Физико-химические основы пропитывания и импрегнирования волокнистых систем водными дисперсиями полимеров. - Л.: Химия, 1969. - 336 с.
2. Цыплаков О.Г. Научные основы технологии композиционных волокнистых материалов. - Пермь, 1974. - 317с.
3. Соколова Л.П. Влияние различных обработок волокнистых основ искусственных кож на их структуру и свойства. Диссерт. канд. техн. наук. - М., МТИЛП. - 1980.
4. Железняков А.С., Кочеров А.В., Яблоко Я.М. Математическая модель процесса пропитки волокнистых систем // Кожев. - обув. пром-сть. - 1974. - № 9. - С. 52-54.
5. Аксельруд Т.А., Альтшулер М.А. Введение в капиллярно-химическую технологию. - М.: Химия, 1983.
6. Колосов А.Е. Пропитка волокнистых наполнителей полимерными связующими. 1. Кинетические уравнения продольной и поперечной пропитки // Механика композиционных материалов. - 1987. - №5. - С. 878-886.