

УДК 678. 5/6:677.4:538.12

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН НА ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА КАТИОНООБМЕННОГО КОМПОЗИТА НА ИХ ОСНОВЕ

**Варюхин В.В., Розов Р.М., Устинова Т.П.**

*Энгельский технологический институт (филиал), ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», Энгельс, e-mail: varuchinv@mail.ru*

Научно-технический прогресс тесно связан с развитием химической промышленности в стране. Создание новых полимерных композитов, недорогих по своей стоимости и обладающих высоким комплексом эксплуатационных свойств, не уступающих зарубежным аналогам, а в ряде случаев и превышающих их, является одним из приоритетных направлений развития экономики страны. В работе представлены результаты кинетических исследований по оценке смачивания базальтовых волокон разных производителей. Установлено, что смачивающая способность базальтового волокна, прошедшего термо- и СВЧ-обработку, значительно выше, чем немодифицированного. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии исследовано влияние наполнителя на процесс синтеза олигомеров и их последующее отверждение. Описаны возможные факторы, влияющие на смачивающую способность наполнителя. Проведена комплексная оценка функциональных свойств катионообменного композиционного материала, синтезированного на основе термо- и СВЧ-обработанного базальтового волокна разных производителей.

**Ключевые слова:** базальтовое волокно, термо- и СВЧ-модификация, смачиваемость, катионит, структурообразование, функциональные свойства

## STUDY OF THE INFLUENCE OF BASALT FIBER ON THE PROCESSES OF STRUCTURE FORMATION AND PROPERTIES OF THE COMPOSITE CATION-EXCHANGABLE BASED ON THEM

**Varyukhin V.V., Rozov R.M., Ustinova T.P.**

*Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University, Engels, e-mail: varuchinv@mail.ru*

Scientific and technological progress is closely linked to the development of the chemical industry in the country. The creation of new polymer composites, inexpensive cost and with high exploitation properties that are not inferior to foreign analogues, and in some cases exceeding them, is one of the priority directions of economic development of the country. The paper presents the results of kinetic studies on the wetting of basalt fibres from different manufacturers. Established that the wetting ability of basalt fiber past thermo- and UHF-processing is significantly higher than unmodified. By differential scanning calorimetry the effect of filler on the synthesis of oligomers and their subsequent hardening. Describes the possible factors affecting the wetting ability of the filler. Conducted a comprehensive assessment of the functional properties of composite cation-exchangable material, synthesized on the basis of thermo- and UHF- processed basalt fibers from different manufacturers.

**Keywords:** basalt fiber, thermo- and UHF-modification, wettability, cationite, structure formation, functional properties

Одним из эффективных способов регулирования свойств полимерматричных композиционных материалов (ПКМ) является модификация армирующего наполнителя и полимерного связующего, в частности при получении композитов с хемосорбционными свойствами.

Ранее [1, 3] было показано, что для повышения функциональных свойств катионообменного волокнистого материала (КОВМ) эффективно введение термо- и СВЧ-обработанного базальтового волокна (БВ) [4] на стадии синтеза модифицированной фенольной смолой катионообменной фенолформальдегидной матрицы. Однако появление на отечественном рынке новых производителей и расширение ассортиментного ряда БВ потребовало изучения адгезионных свойств данных волокнистых наполните-

лей и оценки их влияния на формирование КОВМ на их основе.

В данной работе для исследований использовали 3 вида базальтовых волокон: БВ производства ОАО «Ивотстекло» (г. Ивот) – БВ-1, ЗАО СЗСМ (г. Саратов) – БВ-2 и БВ производства ОАО «Ивотстекло» (г. Ивот) после длительного хранения (некондиционное) – БВ-3.

Для исследования смачивания базальтового волокна связующим был применен метод капиллярного поднятия жидкости. Экспериментально изучали смачивающую способность исходного, термообработанного, и термо- и СВЧ-обработанного базальтового волокна. Смачивающая жидкость состояла из 50% (по массе) раствора, применяемого при синтезе КОВМ пропиточного состава: серная кислота, фенол, фенольная смола и формалин [5], в 96% спирте. Результаты эксперимента представлены на рис. 1.

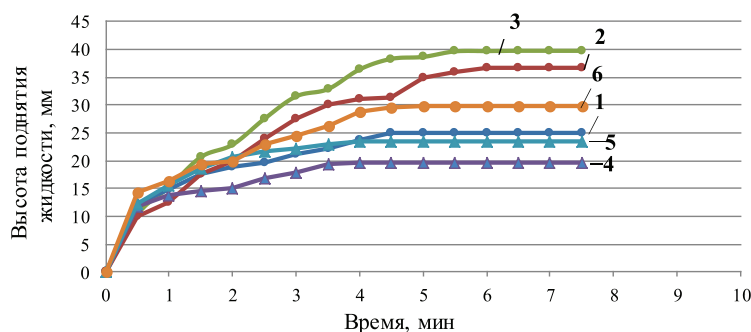


Рис. 1. Кинетические кривые смачивания базальтового волокна:

1 – БВ-3 исходного; 2 – БВ-3 термообработанного; 3 – БВ-3 термо- и СВЧ-обработанного; 4 – БВ-2 исходного; 5 – БВ-2 термообработанного; 6 – БВ-2 термо- и СВЧ-обработанного

Из приведенных данных (рис. 1) следует, что у необработанного БВ производства «Ивотстекло» высота поднятия жидкости не превышает 32,7 мм (кривая 1), для термообработанного БВ высота капиллярного поднятия жидкости составляет 36,7 мм (кривая 2), а при последовательной термо- и СВЧ-модификации данного образца этот показатель достигает 39,8 мм (кривая 3). Показатель смачивания как исходного, так и модифицированного БВ производства ЗАО «СЗСМ» оказались ниже, чем БВ производства ОАО «Ивотстекло». Высота поднятия жидкости у исходного БВ составляет 19,7 мм (кривая 4), термообработанного – 23,5 мм (кривая 5), а для термо- и СВЧ-обработанного – 29,8 мм (кривая 6). Это

связано, вероятно, с отличием химического состава БВ разных производителей.

Вместе с тем полученные результаты свидетельствуют о том, что лучшей смачивающей способностью обладает базальтовое волокно производства ОАО «Ивотстекло». Причем при модификации БВ разных производителей наблюдается тенденция к повышению смачиваемости, что должно способствовать их активному влиянию на процессы структурообразования при синтезе катионообменной матрицы.

В связи с этим изучено влияние исследуемых БВ на процесс синтеза олигомеров и их последующее отверждение методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 2–4).

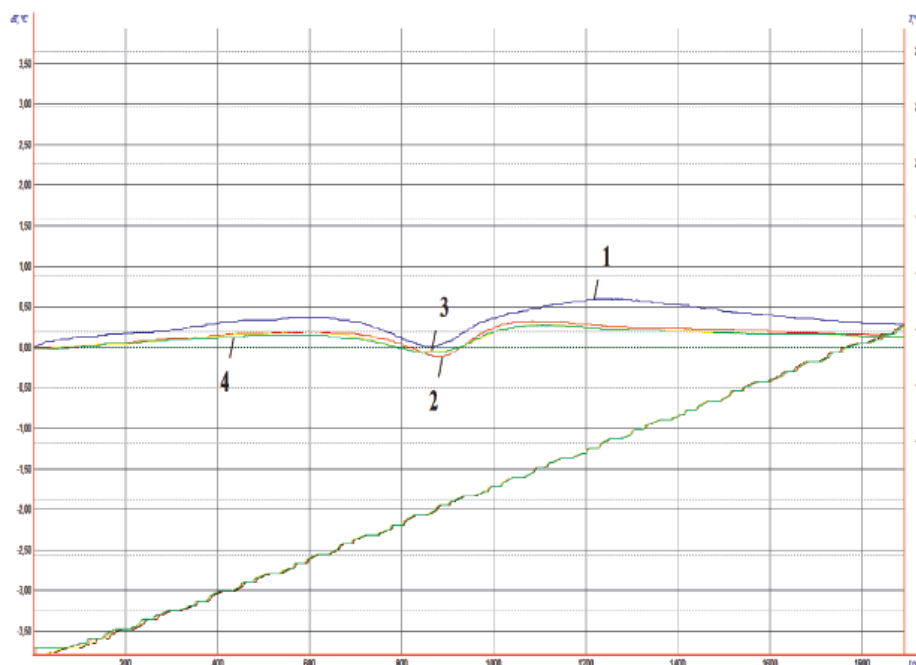


Рис. 2. Влияние БВ-1 на процессы синтеза олигомеров и формирование структуры катионообменного волокнистого материала:

1 – пропиточный состав; 2 – пропиточный состав + исходное обработанное БВ-1; 3 – пропиточный состав + термообработанное БВ-1; 4 – пропиточный состав + термо- и СВЧ-обработанное БВ-1

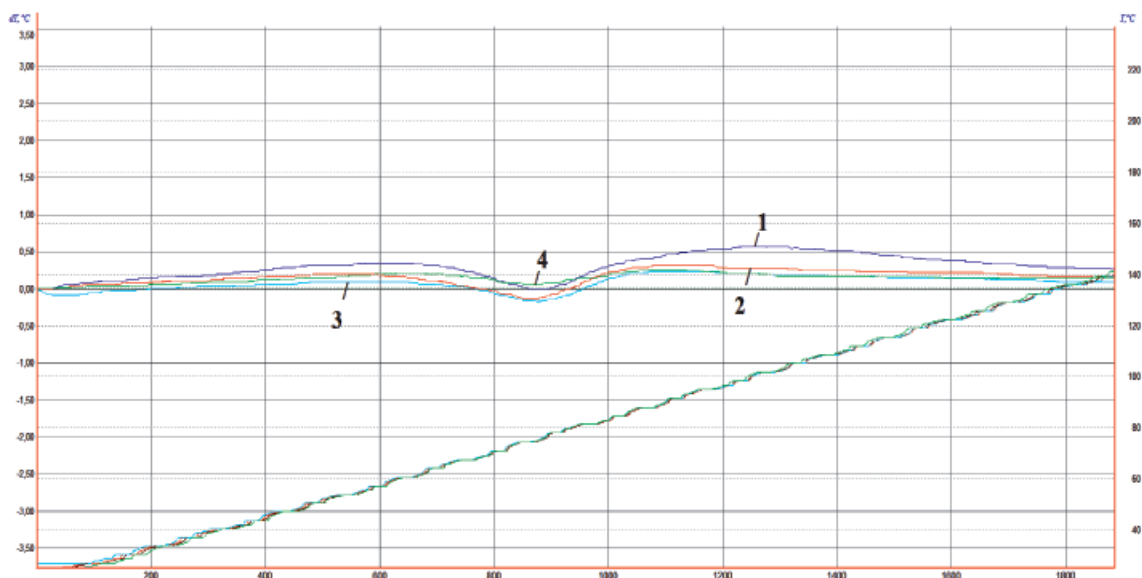


Рис. 3. Влияние наполнителя на процессы синтеза олигомеров и формирование структуры катионообменного волокнистого материала:

- 1 – пропиточный состав; 2 – пропиточный состав + исходное обработанное БВ-2;  
3 – пропиточный состав + термообработанное БВ-3;  
4 – пропиточный состав + термо- и СВЧ-обработанное БВ-3

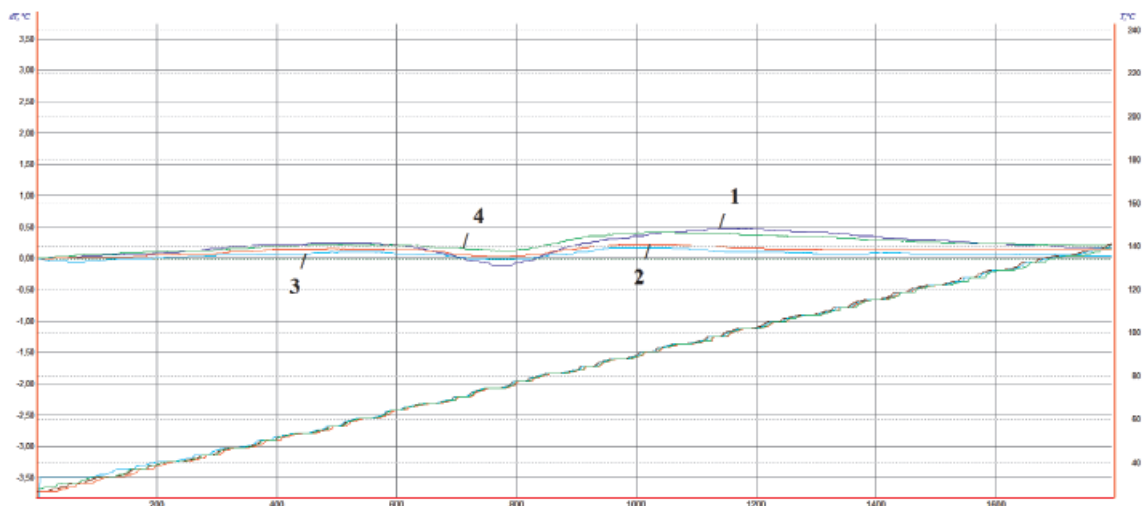


Рис. 4. Влияние наполнителя на процессы синтеза олигомеров и формирование структуры катионообменного волокнистого материала:

- 1 – пропиточный состав; 2 – пропиточный состав + исходное обработанное БВ-2;  
3 – пропиточный состав + термообработанное БВ-3;  
4 – пропиточный состав + термо- и СВЧ-обработанное БВ-3

Из анализа кривых ДСК (рис. 2–4) следует, что наибольшие экзотермические эффекты характерны для системы без наполнителя (кривая 1, рис. 2–4). Введение волокнистого наполнителя (кривые 2–4, рис. 2–4) при поликонденсационном наполнении фенолформальдегидной катионообменной матрицы, когда синтез олигомеров проводится из низкомолекулярных

веществ – мономеров (парафенолсульфокислота, формалин), очевидно, сопровождается избирательной сорбцией одного из компонентов пропиточной смеси его поверхностью. Это приводит к затруднению протекания реакции синтеза олигомеров, связанному со снижением подвижности сорбированных молекул [2], т.е. при синтезе катионообменной фенолформальдегидной

матрицы в присутствии базальтового волокна на начальном этапе интенсивно образуются более короткие олигомерные цепи по сравнению с ненаполненной системой. При этом, как видно из графиков, время процессов синтеза и отверждения композиционного материала сокращается, процесс сдвигается в область более низких температурных значений, по сравнению с ненаполненной катионообменной матрицей, что свидетельствует об ускорении этих процессов в системах, наполненных базальтовым волокном.

Анализ значений теплового эффекта процессов синтеза и отверждения полимерной матрицы (табл. 1) показывает, что более сшитая структура характерна для ненаполненной матрицы. Введение модифицированных БВ разных производителей в систему при проведении процесса синтеза и отверждения катионообменной матрицы приводит к образованию менее

сшитой и более пористой структуры материала, о чём свидетельствует снижение тепловых эффектов на 176,4–651,6 кДж/г при одновременном ускорении процесса отверждения. Следует отметить также, что проведенная модификация БВ усиливает влияние наполнителя на формирование полимерной матрицы.

Активное влияние модифицированных БВ на формирование структуры и свойств КОВМ на их основе подтверждается комплексной оценкой функциональных свойств разработанных катионитов (табл. 2).

Из полученных экспериментальных данных следует, что введение модифицированного БВ разных производителей обеспечивает повышение функциональных характеристик катионита. При этом лучшими эксплуатационными характеристиками обладает КОВМ на основе БВ-3 производства «Ивотстекло» после длительного хранения.

Таблица 1

Данные дифференциально-сканирующей калориметрии

Тип отверждаемой системы	Синтез		Отверждение		ΣΔН, Дж/г
	$\frac{T_H - T_K}{T_{MAX}}, ^\circ C$	ΔН, Дж/г	$\frac{T_H - T_K}{T_{MAX}}, ^\circ C$	ΔН, Дж/г	
Пропиточный состав	$\frac{23,8-74,4}{60,5}$	338,5	$\frac{75,85-135,7}{102,2}$	491,1	829,6
Пропиточный состав + исходное БВ-1	$\frac{23,8-74,41}{57,1}$	253,9	$\frac{75,1-136,8}{95}$	369	622,9
Пропиточный состав + термообработанное БВ-1	$\frac{27-74,9}{60,4}$	222,6	$\frac{75,6-135,5}{95}$	331,4	554,0
Пропиточный состав + термо- и СВЧ-обработанное БВ-1	$\frac{21,1-74,8}{61,8}$	118,3	$\frac{75,6-150,8}{93,2}$	165,9	284,2
Пропиточный состав + исходное БВ-2	$\frac{27-75,6}{60,5}$	253,3	$\frac{77,8-143,9}{95}$	399,9	653,2
Пропиточный состав + термообработанное БВ-2	$\frac{23,8-74,5}{60,5}$	202,5	$\frac{77,8-149,2}{95}$	316,3	518,8
Пропиточный состав + термо- и СВЧ-обработанное БВ-2	$\frac{27-74,4}{60,5}$	104,2	$\frac{77,8-163,8}{95}$	376,3	480,5
Пропиточный состав + исходное БВ-3	$\frac{27-74,3}{57,7}$	103	$\frac{75,3-111,7}{94,7}$	75	178,0
Пропиточный состав + термообработанное БВ-3	$\frac{27-72,7}{63,9}$	123,5	$\frac{75,5-141,84}{97,7}$	213,3	336,8
Пропиточный состав + термо- и СВЧ-обработанное БВ-3	$\frac{28,6-74,4}{63,9}$	111,5	$\frac{77,2-143,1}{98,1}$	294,6	406,1

Таблица 2

Сравнительная характеристика свойств катионообменных материалов

Свойства Состав композита	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Массовая доля влаги, %	Удельный объем ионита в Н-форме, см <sup>3</sup> /г	Полная статическая обменная емкость, мг-экв/г	Динамическая обменная емкость, мг-моль/дм <sup>3</sup>	Окисляемость фильтрата, мг/г, не более	Осмогическая стабильность, %
КОВМ на основе термо- и СВЧ-обработанного БВ-1	1,53	41,6	4,3	3,5 (max 4,4)	920	0,8	98
КОВМ на основе термо- и СВЧ-обработанного БВ-2	1,41	45,8	4,0	2,7	900	1,8	99,0
КОВМ на основе термо- и СВЧ-обработанного БВ-3	1,78	34,3	3,0	4,7	975	0,7	99

### Выводы

– Изучено влияние модифицированных БВ, вводимых на стадии синтеза полимерной матрицы, на формирование структуры и свойства композиционного материала.

– Установлено, что модифицированные БВ отличаются повышенной смачиваемостью и оказывают активное влияние на формирование катионообменной фенолформальдегидной матрицы, что обеспечивает повышение функциональных свойств катионитов на их основе.

### Список литературы

1. Александров В.А. Исследование структурных особенностей и эксплуатационных свойств полимерного катионообменного композиционного материала на основе модифицированных базальтовых волокон / В.А. Александров, Н.А. Пенкина, Д.П. Влазнев., Т.П. Устинова // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2011. – Т.54, № 1. – С. 51–53.
2. Александров В.А. Разработка технологии модифицированных катионообменных композиционных материалов на основе базальтовых волокон: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06; науч. рук. Т.П. Устинова. – Саратов, 2011. – 162 с.
3. Варюхин В.В. Влияние состава композиции и параметров модификации на свойства катионообменного базальтопластика / В.В. Варюхин, Т.П. Устинова, Р.М. Розов, Н.А. Пенкина // Пластические массы. – 2014. – № 7–8. – С. 48–50.
4. Патент РФ № 2010125269/05, 18.06.2010 / Александров В.А., Устинова Т.П., Артеменко С.Е., Влазнев Д.П. Композиция для получения катионообменного волокнистого материала // Патент России № 2447103.2012, Бюл. № 10.
5. Патент РФ № 2013101097/05, 09.01.13 / Устинова Т.П., Пенкина Н.А., Александров В.А., Варюхин В.В.,

Розов Р.М. Композиция для получения катионообменного волокнистого материала // Патент России № 2524393.2014. Бюл. № 21.

### References

1. Aleksandrov V.A. Penkina N.A., Vlaznev D.P., Ustinova T.P. Izvestiya visshih uchebnih zavedenii. Himiya i himicheskaya tehnologiya, 2011, Vol. 54, no 1, pp. 51–53.
2. Aleksandrov V.A. Razrabotka tekhnologii modifitsirovannykh kationoobmennykh kompozitsionnykh materialov na osnove bazaltovykh volokon [Text]: dis....kand. tekhn. nauk: 05.17.06, Saratov, 2011, 162 p.
3. Varyuhin V.V., Ustinova T.P., Rozov R.M., Penkina N.A. Plasticheskie massi, 2014, no 7–8, pp. 48–50.
4. Patent RF no. 2010125269/05 18.06.2010 / Aleksandrov V.A., Ustinova T.P., Artemenko S.E., Vlaznev D.P. Kompozitsiya dlya polucheniya kationoobmennogo voloknistogo materiala // Patent Rossii no. 2447103.2012\_ Byul. no. 10.
5. Patent RF no. 2013101097/05 09.01.13 / Ustinova T.P., Penkina N.A., Aleksandrov V.A., Varyuhin V.V., Rozov R.M. Kompozitsiya dlya polucheniya kationoobmennogo voloknistogo materiala // Patent Rossii no. 2524393.2014. Byul. no. 21.

### Рецензенты:

Кадыкова Ю.А., д.т.н., доцент, профессор, Энгельский технологический институт (филиал), ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс;

Гороховский А.В., д.х.н., профессор, зав. кафедрой ХИМ, декан факультета ФТФ, руководитель ОНН 02В, ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Саратов.