

УДК 678:66.081.6-278

ИОНООБМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ «ПОЛИКОН» НА УГЛЕГРАФИТОВОМ ВОЙЛОКЕ «КАРБОПОН-22» И НОВОЛАЧНОМ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОМ ВОЛОКНЕ

^{1,2}Терин Д.В., ²Кардаш М.М., ³Дружинина Т.В., ¹Свешникова Е.С., ¹Ревзина Е.М.

¹ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Саратов, e-mail: elena-sveshnikova@yandex.ru;

²ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», Саратов, e-mail: m_kardash@mail.ru

³ФГБОУ ВО «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)», Москва, e-mail: druzhininiv@gmail.com

Работа посвящена исследованию качественных кинетических особенностей и характерных термодинамических факторов процесса субформирования матрицы ионита на морфологически объемно развитых изоповерхностях волокон с учетом конкурирующей интерференции структурных свойств волокнистой подложки и ее химического состава. Впервые показана возможность и перспективность использования материала «Карбопон-22», являющегося углеродным войлоком, в роли волокнистого наполнителя для формирования ионообменных материалов марки «Поликон». Обнаружено, что суммарные экзотермические эффекты реакции поликонденсационного модифицирования в волокнистых системах на материале «Карбопон-22» выше, чем на спеченном феноло-альдегидном волокне, при этом температурный максимум обнаруживает смещение в более высокотемпературный диапазон. Материалы марки «Поликон», участвующие в ионном обмене, полученные на войлоке «Карбопон-22», обнаруживают интенсификацию процессов смачивания и удерживания мономеризационного состава, но при этом прохождение процессов синтеза и отверждения на «Карбопон-22» в динамическом эквиваленте ниже. Уровень показателя разбухания исследованных материалов, получаемых на войлоке «Карбопон-22», на шесть – одиннадцать процентов выше, чем для образцов, получаемых на новолачном фенол-формальдегидном волокне, что говорит об усилении роли образования межцепной проницаемости полимерной матрицы и более высокой пористости. Показано влияние химической природы волокон углеродного войлока «Карбопон-22» на кинетику и термодинамику процесса получения высокоэффективных хемосорбционных материалов марки «Поликон».

Ключевые слова: углеродный войлок «Карбопон-22», ткань на основе новолачного фенолформальдегидного волокна, ионообменные материалы, хемосорбенты, поликонденсационное наполнение ПКМ, дифференциальная сканирующая калориметрия, эталонная порометрия

ION EXCHANGE MATERIALS «POLIKON» ON CARBON & GRAPHITE FELT «CARBOPON» RAYON BASED AND NOVOLAC PHENOL-FORMALDEHYDE FIBER

^{1,2}Terin D.V., ²Kardash M.M., ³Druzhinina T.V., ¹Sveshnikova E.S., ¹Revzina E.M.

¹Saratov State University, Saratov, e-mail: elena-sveshnikova@yandex.ru;

²Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, e-mail: m_kardash@mail.ru;

³Moscow State University of Design and Technology, Moscow, e-mail: druzhininiv@gmail.com

The influence of the chemical nature, structural features of the fibrous substrate on the kinetics and thermodynamic processes of formation of the ion-exchange matrix on the surface and in the volume of the fibers was investigated. The study of the course of the polycondensation reaction on various fiber systems showed that the total thermal effects of the polycondensation reaction on the carbon fiber are higher than on the novolac phenol-formaldehyde fiber. We also observed a shift in the temperature maximum of the synthesis and curing process to higher temperatures. For the first time, the possibility of using carbon-graphite felt as fibrous filler and the promise of obtaining materials “Polikon” at “Carbopon-22” was shown. Polikon materials on carbon-graphite felt reveal intensification of the processes of wetting and retention of the monomerization composition, while the speed of the synthesis and curing processes at Carbopon-22 is lower and, accordingly, the temperature maximum is shifted to higher temperatures. It is noted that the degree of swelling of cation-exchange materials formed on “Carbopon-22” is 6-11 % higher than that of materials obtained on Novolac phenol formaldehyde fiber, which suggests the formation of inter-chain permeability of the polymer matrix, as well as higher porosity. The influence of the chemical nature of the fibers on the kinetics and thermodynamics of the process of obtaining highly efficient chemisorption materials «Polikon» was shown.

Keywords: carbopon-22 carbon-graphite felt, fabric based on novolac phenol-formaldehyde fiber, ion exchange materials, chemisorbents, polycondensation filling PCM, differential scanning calorimetry, standard porometry

Данная работа посвящена исследованию и усовершенствованию нового класса хемосорбционных материалов «Поликон» [1], созданных на углеродном

войлоке «Карбопон-22» [2] и новолачном фенолформальдегидном волокне (НФФ) [3] с целью расширения области и спектра их целевого применения.

Мембранная технология – новое инновационное направление в науке и технике, однако фактически возникшее, когда началось создание и применение мембранного разделения. Расширение области применения мембранных комплексов поставило перед специалистами разного профиля междисциплинарные задачи по оптимальному материаловедческому поиску эффективных связующих и матричных каркасных атрибутов, позволяющих создавать и исследовать уже существующие технологические укладки формования мембранных композиций, хемосорбентов и ионитов в целом.

На сегодняшний день кругозор промышленного применения разделительных методик сепарирований смесей с использованием мембранных комплексов, где используются заряженные фиксированные функциональные группы, быстро расширяется, захватывает и поглощает в себя процессы, движимые электрической силой или перепадом давлений, топливные элементы, медицинские электродиализные приложения, обратный осмос и ряд других. Отечественные тенденции по применению мембран для водоподготовки, очистки и разделения смесей испытывают значительное отставание от общемировых тенденций по темпу внедрения практик, эффективно зарекомендовавших себя. Авторы настоящей работы полагают, что непрерывный материаловедческий поиск новых композиционных сочетаний для разрабатываемых мембран и хемосорбентов позволяет полагать, что отечественное технологическое отставание будет рано или поздно преодолено, поскольку российский мембранный рынок, не имея конкурентов по эффективности и стоимости, прогрессирует и динамично развивается [4–6].

Волокнистые иониты марки «Поликон» [1, 7, 8] (ионообменный композит), формировали технологически оптимизированным поликонденсационным методом, когда химический синтез и организация полимерных матриц протекает на структурных неоднородностях и на морфологически объемно развитых изоповерхностях волокон при повышенных температурах [7]. Использование волокон различной химической природы (например, материалы марок «Кайнол», «Карбопон-22» и т.п.) позволяет влиять на качественные показатели процесса синтеза и отверждения, то есть на процесс создания развитой изоструктуры полимерной матрицы.

Новые способы применения известных углеродных волокон позволяют разрабатывать уникальные полимерные композиционные материалы для решения нестандартных технических задач и проектов, вследствие

многофакторного комплекса свойств углеродсодержащих материалов. Углеродные волокна (УВ) характеризуются химической резистентностью, оптимальными прочностными показателями, линейными коэффициентами температурного расширения и трения, что сочетается с пониженной плотностью, электро- и теплопроводностями, повышенной устойчивостью к ионизирующим воздействиям [4, 5]. Углепластики, сублимационно проармированные УВ, применяются, как правило, в химической, авиационной и космической инженерии, а также в производстве массового ассортиментного потребительского ряда. Марки отечественного УВ обладают предельной прочностью при растяжении свыше 4,0 ГПа и имеют модуль упругости около 240 ГПа при плотности 1,75 г/см³, что выгодно отличает российские УВ от иных заимствованных армирующих наполнителей. Известны высокомодульные УВ с характеристиками 3,3 ГПа, 500 ГПа и 1,95 г/см³ [5, 6]. Производство крупногабаритных панелей летательных аппаратов из углеродопластов позволяет достигать повышенной жесткости (не менее чем на 50%), предельно уменьшать массу изделий (до 40%) и в разы увеличивать механическую стойкость конструктива к внешним воздействиям. Всё это позволяет улучшать топливную экономичность, технологическую эргономичность и нивелировать процессы, связанные с загрязнением окружающей среды. В электротехнической и электронной промышленности из углеродопластов изготавливаются электроды, щетки и термопары с улучшенной ударной и временной прочностью, обладающие повышенной электропроводностью в сравнении с графитом. При этом значительно снижаются производственные затраты, а изделия имеют прогнозируемо управляемый полезный эксплуатационный период применений, рабочие температуры без доступа окислителей – выше 250 °С [4–6].

Материалы и методы исследования

Волокнистые иониты марки «Поликон» представляют собой ионообменный композит, созданный по инновационной методике модифицирования исходных компонент методом поликонденсационного наполнения [7, 8]. Критерием выбора волокнистых наполнителей служила их экономико-логистическая непритязательность, наличие в их составе функциональных групп, долговременная резистентность к среде мономеров и температурно-временным особенностям технологических маршрутов получения.

В данной работе в качестве волокнистой системы впервые предложено использовать углеграфитовый войлок «Карбопон-22», эталоном сравнения служило спеченное феноло-альдегидное волокно.

Предлагаемые макромолекулярные армирующие системы отличаются как по химическому составу, так

и по структуре морфологически объемно развитой изоповерхности, характеризующейся случайно-неоднородным ориентационным разупорядочиванием и пористостью. При подборе технологических параметров получения материалов марки «Поликон» на этапе стадии пропитки необходимо ясное понимание уровня взаимосогласованности скоростных и количественных характеристик смачивания мономеризационным составом армирующих систем. Способность разрабатываемых композиций к смачиванию и пропитке изучалась на катетометре марки К-8 [9]. Определение содержания воды в ионообменных материалах и коэффициента набухания ионитов вели согласно [9]. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии [10] выявлялись области наиболее насыщенного тепловыделения и уровень экзотермических эффектов. Метод эталонной порометрии [11] применялся для исследования морфологической развитости порового пространства и определения количественных показателей пористости полученных материалов.

Результаты исследования и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что для материалов «Поликон» на «Карбопон-22» [12] скорость процесса смачивания на первой стадии (0–13 мин) превышает на 28% НФФ, эта же тенденция сохраняется на втором участке, переход в стационарное течение происходит на 21 мин. Необходимо отметить, что количество удерживаемого мономеризационного состава на 27% превышает аналогичный показатель для материалов на НФФ волокне, это может быть связано с особенностями пространственного строения «Карбопон-22».

Влияние химического состава, природных и структурных особенностей макромолекулярной волокнистой подложки на кинетику процессов формирования ионитовой

матрицы проводили дифференциальным сканирующим калориметром ДСК-500.

Изучение кинетики экзотермической реакции на выбранных армирующих волокнистых системах показало, что уровень скорости течения процессов синтеза и отверждения на «Карбопон-22» ниже и, соответственно, температурный максимум смещен в область более высоких температур по сравнению с эталоном, при этом суммарный экзотермический пик двух реакций значительно превосходит аналогичный параметр для НФФ (табл. 1).

Установлено, что химическая природа волокон и состав углеграфитового войлока «Карбопон-22» влияет на кинетику и термодинамику процессов синтеза и отверждения связующего при получении высокоэффективных хемосорбционных материалов марки «Поликон». Учитывая, что «Карбопон-22» – углеродное волокно, на его поверхности и в объеме идет формирование структуры ионитовых матриц и развитость углеграфитового войлока в свою очередь оказывает влияние на комплекс эксплуатационных характеристик.

Таблица 1

Данные дифференциальной сканирующей калориметрии «Поликон К»

	$\frac{T_H - T_K}{T_{max}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$
Эталон	$\frac{58-89}{84}$	113,9
«Карбопон-22»	$\frac{62-105}{91}$	423

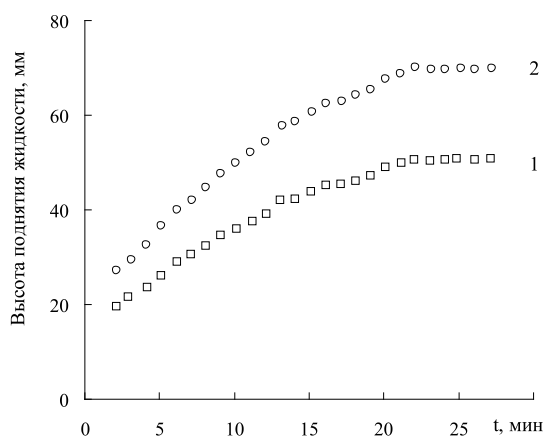


Рис. 1. Исследование кинетики процессов смачивания сульфокатионитовых систем на армирующем волокне (1 – эталон; 2 – «Карбопон-22») мономеризационным составом

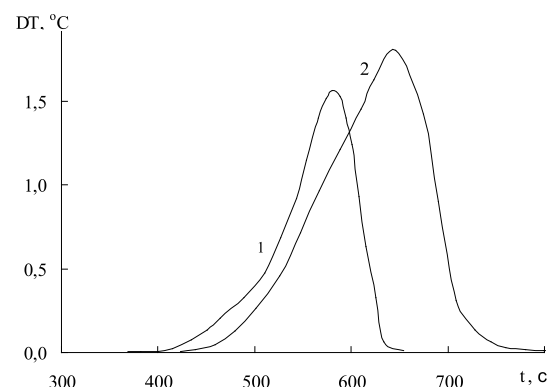


Рис. 2. Исследование кинетики экзотермических процессов в получаемых материалах: 1 – эталон, 2 – «Карбопон-22»

Полимер в набухшем состоянии – один из имманентных кинетических признаков, позволяющих охарактеризовать взаимодействие оптимальной разбалансировки и кинетики ионного обмена при имплементации ионита в неорганическую или органическую жидкость для разрабатываемых материалов, а следовательно, критерий качественной оценки выстраиваемого полимерного каркаса. Природа матрицы, а также противоионов, набор, пространственное распределение функциональных групп и степень их ионизации, уровень равновесной концентрации внешнего раствора и его химический состав определяют степень конкурирования кинетических процессов набухшего состояния ионита. При гидратационном присоединении коионов и противоионов происходит частичное раскрытие и упорядочение гидрофильных пор в волокнистой структуре, которые провоцируют ускоренный транспорт ионов в гелевой фазе к порам, где и осуществляется обменно-ионное взаимодействие.

Кинетические характеристики материалов «Поликон» в процессе набухания исследовались на катионообменных, анионообменных и биполярных композициях – полиамфолитах. Кинетические характеристики исследованных анионообменных композиций, полученных на углеволокнистой основе «Карбопон-22», показывают более значимый уровень набухаемости, в сравнении с эталонным каркасом, на шесть процентов соответственно.

Интенсификация скорости диффузионного течения ионов и в целом обменно-ионного взаимодействия обеспечивается предельным характером процессов раскрываемости порового ландшафта у материалов, синтезированных на углеволокне «Карбопон-22».

Отмечено, что исследованный уровень набухания катионообменных материалов, синтезированных на «Карбопон-22», на шесть – одиннадцать процентов превышает аналогичный показатель для разрабатываемых материалов на НФФ волокне. Осознание данного факта позволяет сделать предположение о существовании структурной упорядоченно-

сти и возникновении межцепной проницаемости сформированной гетерогенной матрицы, при этом следует отметить отсутствие процесса деструкции материала (рис. 3), следовательно, скорость процессов ионного обмена на материалах «Поликон», полученных на «Карбопон-22», будет значительно выше.

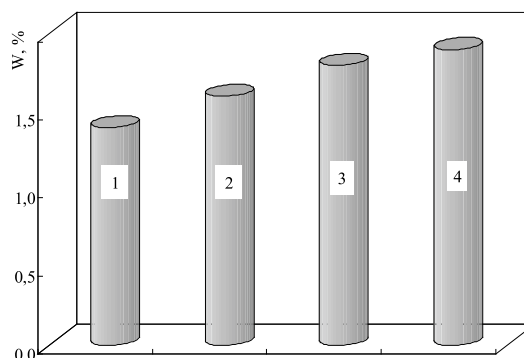


Рис. 3. Сравнительный анализ уровня набухаемости (W, %) материалов «Поликон», полученных на армирующей системе – эталон: 1 – катионит, 2 – анионит; «Карбопон-22»: 3 – катионит, 4 – анионит

Структура сформированного порового пространства получаемых материалов изучалась методом эталонной порометрии [11]. В ходе исследований получены кривые распределения воды по эффективным радиусам пор в интегральном и дифференциальном виде, рассчитаны характеристики пористой структуры полиамфолитов: общая пористость (V_0 , см³/г), объем макропор ($V_{\text{макро}}$, см³/г), объемная доля макропор в набухшей мембране $\left(\frac{V_{\text{макро}}}{V_{\text{н.мб}}}\right)$, характеризующая гетерогенность материала, объемная доля гелевых микро- и мезопор в общем объеме пор мембраны $\left(\frac{V_{\text{гель}}}{V_0}\right)$, характеризующая селективность мембраны, площадь внутренней удельной поверхности (S , м²/г) и среднее расстояние между заряженными группами на полимерной матрице (L , нм) (табл. 2).

Таблица 2

Характеристики пористой структуры «Поликон»

Поликон	V_0 , см ³ /г	$V_{\text{макро}}$, см ³ /г	$\frac{V_{\text{макро}}}{V_{\text{н.мб}}}$	$\frac{V_{\text{гель}}}{V_0}$	S , м ² /г	L , нм
НФФ 1	0,37	0,106	0,13	0,72	311	0,35
НФФ 2	0,37	0,103	0,11	0,72	313	0,35
«Карбопон-22» 1	0,75	0,280	0,10	0,63	542	0,45
«Карбопон-22» 2	0,76	0,247	0,10	0,67	572	0,46

Как видно из полученных данных, каждый из образцов является достаточно однородным материалом: порометрические кривые двух параллельно измеренных образцов близки, различия в их структурных характеристиках не превышают десяти процентов. Образцы на основе «Карбопон-22» имеют более пористую структуру, их максимальная пористость и площадь внутренней удельной поверхности в два раза больше, чем у мембран на основе НФФ.

Выводы

Впервые показана возможность использования углеграфитового войлока в качестве волокнистого наполнителя и перспективность получения материалов «Поликон» на «Карбопоне-22». Материалы марки «Поликон», участвующие в ионном обмене, полученные на войлоке «Карбопон-22», обнаруживают интенсификацию процессов смачивания и удерживания мономеризационного состава, но при этом прохождение процессов синтеза и отверждения на «Карбопоне-22» в динамическом эквиваленте ниже. Уровень показателя разбухания исследованных материалов, получаемых на войлоке «Карбопон-22», на шесть – одиннадцать процентов выше, чем для образцов, получаемых на новолачном фенол-формальдегидном эталоне, что говорит об усилении роли образования межцепной проницаемости сформированной гетерогенной матрицы и более высокой пористости.

Выражаем особую признательность и глубочайшую благодарность Н.А. Кононенко, доктору химических наук, профессору кафедры физической химии Кубанского государственного университета, за проведение исследований порового пространства методом эталонной порометрии.

Список литературы

1. Kardash M.M., Terin D.V. Search for a technological invariant and evolution of the structure-property relation for Polikon materials. *Petroleum Chemistry*. 2016. Vol. 56. № 5. P. 413–422.
2. Углеволоконистый войлок «КАРБОПОН-В-22». URL: <http://www.sohim.by/rus/production/carbon/felt/> (дата обращения: 18.10.2018).
3. Новолоидные волокна Кайнол. URL: http://www.kynol.de/pdf/kynol_flyer_rus.pdf (дата обращения: 18.10.2018).
4. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С., Берлин А.А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / Под ред. А.А. Берлина. СПб.: Профессия, 2011. 560 с.
5. Ким С. Сырье – композиты – углеволокно // *The Chemical Journal*. 2014. № 10. С. 64–73.
6. Гуняев Г.М., Гофин М.Я. Углерод-углеродные композиционные материалы // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. № S1. С. 62–90.
7. Кардаш М.М., Тюрин И.А., Александров Г.В., Макаров Б.С. Способ получения полимерной пресс-композиции. Патент РФ № 2463314. Патентообладатель ГОУ ВПО Саратовский государственный технический университет. 2012. Бюл. № 28.
8. Кардаш М.М., Александров Г.В., Тюрин И.А., Терин Д.В. Способ получения полимерного пресс-материала. Патент РФ № 2471822. Патентообладатель ГОУ ВПО Саратовский государственный технический университет. 2013. Бюл. № 1.
9. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Дворкина Г.А., Шельдешов Н.В. Физико-химические свойства ионообменных материалов. Практикум. Краснодар: КубГУ, 1999. С. 53–55.
10. Мощенский Ю.В., Нечаев А.С., Макаров И.В. Распространение тепла в печи дифференциально-сканирующего калориметра // *Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки*. 2015. № 2 (46). С. 99–105.
11. Kononenko N., Nikonenko V., Grande D., Larchet C., Dammak L., Fomenko M., Volkovich Yu. Porous structure of ion exchange membranes investigated by various techniques. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2017. № 246. P. 196–216.
12. Свешникова Е.С., Терин Д.В., Кардаш М.М., Кононенко Н.А., Амбарнов Д.В. Ионообменные материалы «Поликон» на волокнистом наполнителе «Карбопон-22» // *Физико-химические процессы в конденсированных средах на межфазных границах (ФАГРАН-2018): матер. VIII Всерос. конф. с межд. участ., посвящ. 100-летию Воронежского государственного университета (г. Воронеж, 8–11 октября 2018 г.)*. Воронеж: Издат.-полиграфический центр «Научная книга», 2018. С. 566–567.