

## СОЗДАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ КАТИОНИТОВ НА ОСНОВЕ БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНИСТОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

Варюхин В.В.<sup>1</sup>, Розов Р.М.<sup>1</sup>, Устинова Т.П.<sup>1</sup>, Арзамасцев В.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А. Саратовская обл., г. Энгельс, Россия (413100 Саратовская обл., г. Энгельс, пл. Свободы,17), e-mail: varuchinv@mail.ru*

В сложившейся экономической ситуации в стране очень актуальна замена зарубежных катионитов, используемых на российских предприятиях, разработанными отечественными аналогами, превосходящими их по функциональным характеристикам. Синтезирован катионообменный волокнистый материал на основе модифицированной фенольной смолой фенолформальдегидной матрицы и термо- и СВЧ-обработанного базальтового волокна разных производителей. Определены оптимальные параметры режима СВЧ-модификации базальтового наполнителя. Для оценки изменений химического состава базальтового волокна использовали метод инфракрасной спектроскопии. Установлено, что возможно увеличение функциональных свойства катионитов, синтезированных на основе термо- и СВЧ-обработанных базальтовых волокон, за счет изменения химического состава наполнителя и выбора оптимального режима его модификации. Проведена сравнительная оценка основных функциональных свойств катионита на основе термо- и СВЧ-обработанного базальтового наполнителя различных производителей. Разработан композиционный волокнистый материал с повышенным комплексом свойств.

Ключевые слова: катионообменный волокнистый материал, базальтовое волокно, термо- и СВЧ-обработанный, модификация, функциональные свойства

## CREATING THE MODIFIED COMPOSITE ON THE BASIS OF BASALT FIBER FILLER

Varyukhin V.V., Rozov R.M., Ustinova T.P., Arzamastsev V.S.

*Engels Technological Institute (branch) FSBEI HPE Saratov state technical University the name of Y.A. Gagarin, Saratov region, Engels, Russia (413100 Saratov region, Engels, Russia, Svobody square,17), e-mail: varuchinv@mail.ru*

In the current economic situation in the country, is very relevant replacement foreign cation exchange resin used in Russian enterprises developed domestic counterparts, along with superior functional characteristics. Synthesized the cation-exchangable fibrous material based on modified phenolic resin is phenol-formaldehyde matrix and thermal and microwave-treated basalt fibers from different manufacturers. Defined the optimal parameters of the mode UHF-modification of basalt filler. To assess changes in the chemical composition of basalt fiber used the method of infrared spectroscopy. It was found that the possible increase of the functional properties of the cation exchangers prepared based on the thermal and microwave-processed basalt fibers, due to changes in the chemical composition of the filler and selecting the optimum modifications. The comparative evaluation of the main functional properties of the cation on the basis of thermo- and UHF- processed basalt filler from different manufacturers. Developed fibrous composite material with improved properties.

Keywords: cation-exchangable fibrous material, basalt fiber, thermo- and UHF- processed, modification, functional properties.

Развитие производства полимеров и композитов в современных экономических условиях требует создания полимерных материалов с высоким комплексом эксплуатационных свойств на основе доступных и относительно недорогих сырьевых ресурсов, к числу которых относятся базальтовые волокнистые наполнители. В связи с этим целью работы являлось изучение возможности расширения ассортиментного ряда базальтовых волокон (БВ), выпускаемых отечественными производителями и применяемых для получения катионообменных волокнистых материалов (КОВМ).

Для синтеза катионита на основе модифицированной 10%-ной фенольной смолы (ФС) фенолформальдегидной матрицы и термо- и СВЧ-обработанного базальтового волокна использовали БВ разных производителей.

Оценка основных функциональных характеристик и степени отверждения синтезированных КОВМ (табл. 1) показала, что катиониты на основе БВ-2 и БВ-3 производства ОАО «Ивотстекло» характеризуются повышенной статической обменной емкостью (СОЕ) 3,5 и 4,7 мг-экв/г при степенях отверждения 83 и 88% соответственно по сравнению с БВ-1, получаемым на ООО «СЗСМ», у которого СОЕ=2,7 мг-экв/г при степени отверждения 76%.

**Таблица 1**

Свойства модифицированного КОВМ на основе БВ разных производителей

Производитель БВ	Степень отверждения, %	Массовая доля влаги, %	СОЕ*, мг-экв/г
БВ-1 ООО «СЗСМ» (пос. Александровка)	76%	39,4	2,7
БВ-2 ОАО «Ивотстекло» (г. Ивот)	83%	45,7	3,5
БВ-3 ОАО «Ивотстекло» (г. Ивот) после длительного хранения	88%	35,1	4,7

СОЕ\* — статическая обменная емкость катионита, мг-экв/г.

Из полученных экспериментальных данных следует, что лучшими эксплуатационными характеристиками обладает катионит на основе БВ-3 производства «Ивотстекло». Очевидно, это связано с изменением химического состава базальтового волокна в результате длительного хранения в условиях повышенной влажности.

Анализ ИК спектров базальтовых волокон разных производителей (рис. 1) показывает, что партия БВ-1 (кривая 1) отличается от БВ-2 (кривая 2) и БВ-3 (кривая 3) большей интенсивностью пиков в области  $3440\text{ см}^{-1}$ , обусловленной валентными колебаниями ОН групп, и в области  $1150\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям связи Si-O-Si в цепочечных и ленточных кремнекислородных структурах, и максимумом в области  $518\text{ см}^{-1}$ , связанным с деформационными колебаниями кремнекислородных мостиков Si-O-Si. Это, очевидно, определяется различным составом базальтового сырья, используемого для производства волокнистых материалов.

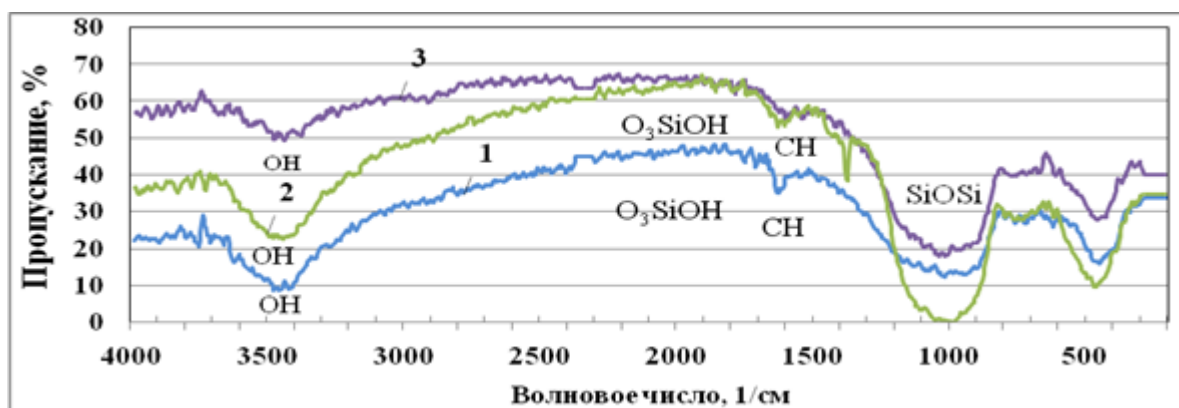


Рис.1. ИК-спектр исследуемых образцов (4000 - 200 см<sup>-1</sup>):

1 — БВ партия-1, 2 — исходное БВ партия-2, 3 — исходное БВ партия-3.

**Таблица 2**

Влияние параметров СВЧ обработки БВ на свойства модифицированного ФС КОВМ на основе БВ-2

№ п/п	Продолжительность обработки, с	Угол наклона образца, °	Степень отверждения, %	Массовая доля влаги, %	Статическая обменная емкость, мг-экв/г
1.	<b>30</b>	<b>0</b>	<b>81,7</b>	<b>41,6</b>	<b>3,5</b>
2.	30	45	79,8	43,2	2,1
3.	30	90	82,3	45,1	1,9
4.	60	0	81,2	42,6	2,0
5.	60	45	79,9	45,9	2,1
6.	60	90	81,6	45,2	2,0
Мат-рица	-	-	<b>78,6</b>	<b>46,5</b>	<b>2,3</b>

Для оптимизации функциональных свойств модифицированного фенольной смолой КОВМ на основе термо- и СВЧ-обработанного базальтового волокна партии БВ-2 и БВ-3 проведена отработка параметров СВЧ-модификации базальтового наполнителя, в качестве которых были выбраны продолжительность СВЧ обработки 15, 30, 45, 60, 90 с, а также угол наклона образца 0°, 45°, 90°, влияющие на основные характеристики КОВМ, такие как степень отверждения, массовая доля влаги и статическая обменная емкость КОВМ (табл. 2–3).

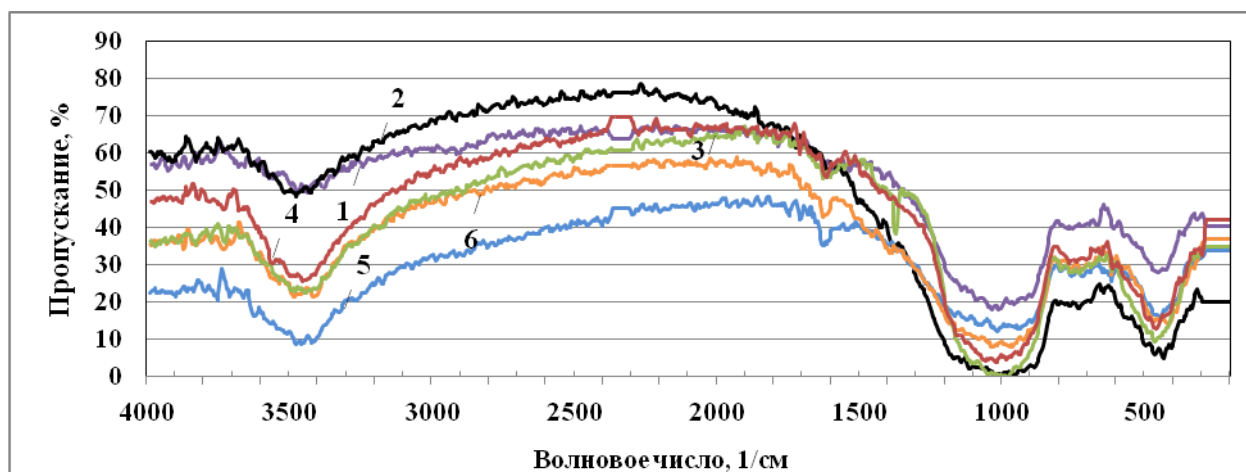
**Таблица 3**

Влияние параметров СВЧ обработки БВ на свойства модифицированного ФС КОВМ  
на основе БВ-3

№ п/п	Продолжительность обработки, сек	Угол наклона образца, °	Степень Отверждения, %	Массовая доля влаги, %	Статическая обменная емкость, мг-экв/г	Окисляемость фильтра, мг/г
1.	15	0	88,0	30,8	4,0	0,6
2.	15	45	87,7	30,9	4,1	0,8
3.	15	90	84,6	30,7	3,5	0,7
4.	45	0	88,2	30,3	3,3	0,8
5.	45	45	86,5	32,5	4,2	0,9
6.	45	90	88,8	33,6	3,7	0,6
7.	<b>90</b>	<b>0</b>	<b>88,8</b>	<b>34,8</b>	<b>4,0</b>	<b>0,7</b>
8.	<b>90</b>	<b>45</b>	<b>85,7</b>	<b>35,1</b>	<b>4,5</b>	<b>0,7</b>
9.	<b>90</b>	<b>90</b>	<b>87,9</b>	<b>34,3</b>	<b>4,7</b>	<b>0,9</b>
Матрица	-	-	<b>78,6</b>	<b>46,5</b>	<b>2,3</b>	<b>1,2</b>

Полученные результаты (табл. 2, 3) подтвердили эффективность СВЧ-обработки базальтового волокна и позволили выбрать оптимальные режимы его модификации.

В работах [1, 2, 4, 5] показано, что термо- и СВЧ-обработка химических, в том числе базальтовых, волокон влияет на состав и структурные характеристики модифицированного волокнистого наполнителя. В связи с этим для оценки изменений химического состава базальтового волокна использовали метод инфракрасной спектроскопии (рис. 2).



*Рис. 2. Результаты ИК спектроскопии по составу базальтовых волокон разных производителей исходных и прошедших термо- и СВЧ-обработку:*

- 1 — исходное БВ партия-3, 2 – термо- и СВЧ- обработанное БВ партия-3;  
3 — исходное БВ партия-2, 4 — термо- и СВЧ-обработанное БВ партия-2; 5 — исходное БВ партия-1, 6 — термо- и СВЧ-обработанное БВ партия-1*

Анализ приведенных данных позволяет сделать вывод о том, что базальтовые волокна партий БВ-2 и БВ-3 обладают большей реакционной способностью по сравнению с волокном БВ-1. Кроме того, сравнение ИК-спектров исследуемых волокон подтверждает, что в базальтовом волокне БВ-3, хранящемся длительное время в условиях повышенной влажности (кривая 3), произошли изменения химического состава, приводящие к снижению интенсивности пиков в областях, характеризующих основные функциональные группы базальтовых волокон, по сравнению с БВ-2 (кривая 2). Очевидно, изменение химического состава БВ-3 повышает его реакционную способность и обеспечивает повышение СОЕ в композите на его основе до 4,7 мг-экв/г (табл. 1).

Таким образом, оценка ИК-спектров термо- и СВЧ-обработанных БВ разных производителей свидетельствует о том, что, так же как и для немодифицированных базальтовых волокон, наибольшей реакционной способностью обладает БВ-3 производства «Ивотстекло» после длительного хранения.

Сравнительная оценка разработанных КОВМ с аналогом КУ-1 (табл. 4) по основным характеристикам катионитов подтверждает их конкурентоспособность с промышленной катионообменной смолой.

#### **Таблица 4**

Эксплуатационные характеристики модифицированных композиционных катионитов на основе базальтовых волокон разных производителей

Свойства Состав композиита	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, мголь/дм <sup>3</sup>	Окисляемость фильтрата, мг/г,	Осмолическая стабильность, %	Степень отверждения, %
КУ-1 [3]	1,25÷ 1,38	45-55	3,2	1,3	565	Не более 1,8	Не менее 92	78
КОВМ на основе термо- и СВЧ- обрабо- танного БВ-1	1,41	45,8	4,0	2,7	920	1,8	99,0	72
КОВМ+10%Ф С на основе термо- и СВЧ- обработан- ного БВ-2	1,53	41,6	4,3	3,5	900	0,8	98	81,7
<b>КОВМ+10% ФС на основе термо- и СВЧ- обработан- ного БВ-3</b>	<b>1,78</b>	<b>34,3</b>	<b>3,0</b>	<b>4,7</b>	<b>975</b>	<b>0,7</b>	<b>99</b>	<b>88</b>

#### Выводы

- Установлено, что функциональные свойства катионитов, синтезированных на основе термо- и СВЧ-обработанных базальтовых волокон, определяются химическим составом наполнителя и технологией его получения.
- Определены оптимальные параметры СВЧ-обработки базальтовых волокон.
- Показано, что разработанный катионит характеризуется: статической обменной емкостью — 4,7 мг-экв/г, массовой долей влаги — 34,4%, динамической обменной емкостью — 975моль/дм<sup>3</sup>.

## Список литературы

1. Александров А.В. Исследование структурных особенностей и эксплуатационных свойств полимерного катионообменного композиционного материала на основе модифицированных базальтовых волокон / А.В. Александров, Н.А. Пенкина, Д.П. Влазнев, Т.П. Устинова // Известия вузов. Химия и химическая технология. — 2011. Том 54. — Вып. 1. — С. 51–53.
2. 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.
3. ГОСТ 20298-74 Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия
4. Технологические особенности поликонденсационного наполнения модифицированного фенольной смолой катионообменного композита на основе термо- и СВЧ-обработанного базальтового волокна / В.В. Варюхин [и др.] // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: доклады Международной конференции «Композит-2013». — Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2013. — С. 104–106. — ISBN 978-5-7433-2633-4
5. Щелокова А.В. Композиционные материалы на основе модифицированных полипропиленовых нитей, полученные методом поликонденсационного наполнения / А.В. Щелокова, Т.П. Устинова, Е.И. Титоренко // Пластические массы. — 2006. — № 5. — С. 50–52.

### Рецензенты:

Гороховский А.В., д.х.н., проф., зав. каф. ХИМ, декан ФТФ, руководитель ОНН 02В, ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», Саратов;

Арзамасцев С.В., д.т.н., доцент, декан технологического факультета, Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университета имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс.