

Направленное изменение функциональных свойств композитных фенолформальдегидных катионитов

Directed change of the functional properties of composite phenol-formaldehyde cationites

Р.М. РОЗОВ, Е.Ю. ВАСИНКИНА, Н.В. БОРИСОВА, С.Г. КАЛГАНОВА, Т.П. УСТИНОВА

R.M. ROZOV, E.YU. VASENKIN, N.V. BORISOVA, S.G. KALGANOVA, T.P. USTINOVA

ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Saratov State Technical University named after Yuri Gagarin

xt.techn.sstu@yandex.ru

В работе установлено, что модификация катионообменной фенолформальдегидной матрицы фенольной смолой и введение термо- и СВЧ-обработанного базальтового волокнистого наполнителя на стадии ее синтеза обеспечивают синергетический эффект по основным функциональным характеристикам синтезированного композиционного катионита.

Ключевые слова: фенолформальдегидная матрица, базальтовое волокно, термообработка, СВЧ-обработка, катионит, функциональные свойства

It was found that the modification of the cation-exchange phenol-formaldehyde matrix with a phenolic resin and addition of thermo- and microwave-treated basalt fiber filler at the stage of its synthesis provide a synergistic effect on the basic functional characteristics of the synthesized composite cationite.

Keywords: phenol-formaldehyde matrix, basalt fiber, heat treatment, microwave treatment, cation exchange resin, the functional properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-20-22

Одним из эффективных методов направленного регулирования свойств полимерных композитов является одновременная модификация и полимерного связующего, и дисперсно-волокнистого наполнителя [1, 2].

Целью работы являлась активация поверхности волокнистого наполнителя и направленное изменение функциональных свойств фенолформальдегидного катионита, обеспечивающее повышение основных функциональных характеристик катионообменного волокнистого материала (КОВМ) на их основе.

В связи с этим объектом исследования служило термо- и СВЧ-обработанное базальтовое волокно марки БСТВ, прошедшее длительную эксплуатацию в условиях повышенной влажности, которое вводилось на стадии синтеза модифицированной фенольной смолой фенолформальдегидной матрицы.

Ранее [3] было показано, что модификация базальтового волокна путём его термообработки с последующим СВЧ-воздействием по данным ИК-спектроскопии (рис. 1, кривая 2) повышает функциональную активность волокнистого наполнителя по сравнению с исходным волокном (кривая 1), о чём свидетельствует увеличение интенсивности пиков, соответствующих гидроксильным (3440 см^{-1}) и силанольным (1020 см^{-1}) группам.

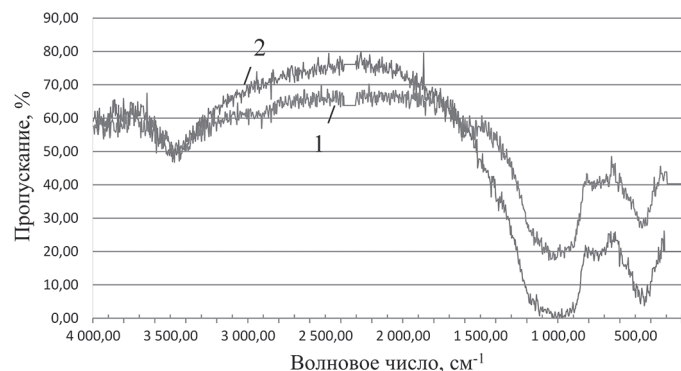


Рис. 1. ИК-спектр исследуемых образцов: 1 – исходное БВ; 2 – термо- и СВЧ-обработанное БВ.

Дополнительным подтверждением повышения поверхностной активности термо- и СВЧ-обработанного базальтового волокна служат данные по оценке его смачиваемости. Обработку волокон проводили модифицированным мономеризационным раствором, содержащим серную кислоту, фенол, фенольную смолу и формалин (рис. 2). Результаты по смачиванию модифицированного базальтового волокна свидетельствуют о том, что термо- и СВЧ-модификация волокнистого наполнителя обеспечивает повышение его смачиваемости на 65%.

Анализ данных ИК-спектроскопии и оценка смачиваемости СВЧ-обработанного базальтового волокна модельным раствором подтверждают направленное изменение его поверхностных свойств и реакционной способности, что обеспечивает повышение адгезионного средства базальтового волокнистого наполнителя к полимерной матрице и получения КОВМ на его основе со статической обменной емкостью (СОЕ) $2,7\text{ мг-экв/г}$, в то время как аналог КУ-1 характеризуется $\text{СОЕ} = 1,35\text{ мг-экв/г}$.

Для повышения функциональных свойств катионообменной матрицы использовали её модификацию фенольной смолой (побочным продуктом производства фенола–ацетона) кумольным способом [4].

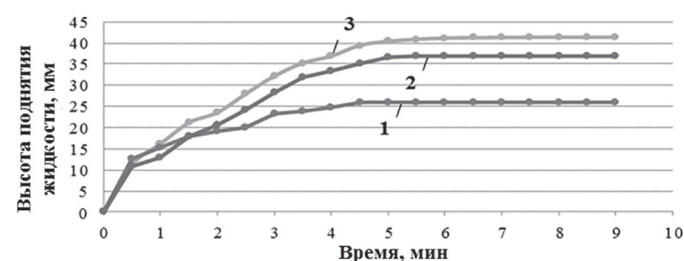


Рис. 2. Кинетические кривые смачивания базальтовых волокон: 1 – немодифицированного; 2 – термообработанного; 3 – термо- и СВЧ-обработанного.

Наличие в фенольной смоле различных производных бензола, способных к взаимодействию с концентрированной серной кис-

лотой по реакции сульфирования и с формальдегидом в процессе поликонденсации, возможно, оказывает влияние на химические свойства модифицированного отвержденного связующего.

Проведенный анализ ИК-спектров синтезированной катионообменной фенолформальдегидной матрицы, содержащей фенольную смолу, и её аналога КУ-1 (табл. 1) показал, что для синтезированного образца характерны большая интенсивность пиков, соответствующих –ОН-группам (области 3420 и 1640 см⁻¹), –SO₃H (1100 см⁻¹), а также появление дополнительных интенсивных пиков в области 1740 и 1540 см⁻¹, подтверждающих присутствие в модифицированной фенольной смолой катионообменной матрице реакционно-способных –C=O групп и =C=C= связей.

Кроме того, следствием модификации, очевидно, является также смещение и значительное повышение интенсивности пиков связей ≡C–O–C≡ и неплоскостных деформационных колебаний СН-групп бензольного кольца и изменение общей спектральной картины в области 575–530 см⁻¹.

Приведенные данные по ИК-спектроскопии служат подтверждением участия компонентов фенольной смолы в реакции сульфирования и последующего синтеза олигомеров при получении катионообменной фенолформальдегидной матрицы. В работе установлено, что для получения катионообменного связующего с лучшими свойствами оптимальным является 10% содержание фенольной смолы в исходной композиции, обеспечивающее повышение статической обменной емкости матрицы до 2,4 мг-экв/г.

На следующем этапе исследований изучена эффективность введения термо- и СВЧ-обработанного базальтового волокна на стадии синтеза модифицированной фенольной смолой катионообменной матрицы с получением КОВМ на их основе. Данные ДСК (табл. 2) свидетельствуют о том, что введение модифицированного волокнистого наполнителя влияет на процессы формирования структуры катионита.

Анализ значений тепловых эффектов процессов синтеза и отверждения показывает, что эти процессы более глубоко протекают для ненаполненной катионообменной матрицы, у которой формируется достаточно сшитая и монолитная структура матрица-

ла. Введение волокнистого наполнителя в отверждаемую систему приводит к образованию менее сшитой структуры композиционного материала, о чём свидетельствует снижение значений тепловых эффектов в процессе формирования катионообменной матрицы.

Вероятно, это связано с тем, что при поликонденсационном совмещении компонентов, при котором для синтеза олигомеров используют низкомолекулярные вещества – мономеры: парафенолсульфокислоту и формалин, введение волокнистого наполнителя сопровождается избирательной сорбцией одного из компонентов пропиточной смеси его поверхностью, что приводит к затруднению протекания реакции синтеза олигомеров, связанному со снижением подвижности сорбированных молекул, и, в результате формирования менее сшитой структуры волокнистого катионита (степень отверждения 88–92%), повышается доступность его реакционноспособных групп.

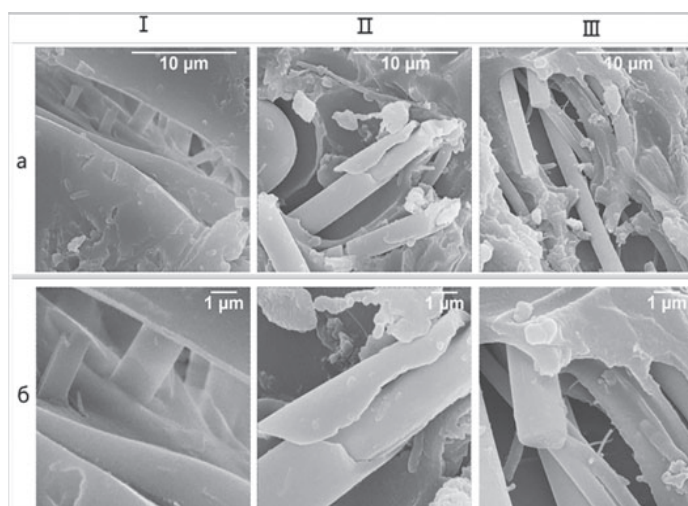


Рис. 3. Данные электронной микроскопии модифицированного КОВМ на основе термо-, СВЧ-обработанного базальтового волокна: а) $\times 10000$; б) $\times 25000$. I, II, III – различные участки катионита.

Таблица 1. Данные ИК-спектроскопии.

Синтезированная катионообменная матрица		Характер колебаний и химическая природа групп	Катионит КУ-1	
Частота, см ⁻¹	Интенсивность		Частота, см ⁻¹	Интенсивность
3400	50	ν (ОН)	3427,43	19,8
2922,76	40	CH_2 алиф. ν (CH_2)	2923,11	30,8
2852,50	46	δ (CH_2)	2852,9	44,8
2360,12	66	атм. CO_2	2358,3	60,9
1743,92	73	C=O	–	–
1643,19	73	δ (ОН)	1639,6	36,7
1543,67	86	=C=C=, C=O	–	–
1465,41	82,5	δ (CH_2)	1463,3	40,4
–	–	δ (CH_2)	1378,0	50,6
1107,72	53	SO_3H	1092,85	21,2
928,94	85	$\equiv\text{C}-\text{O}-\text{C}\equiv$	1039,24	29,2
667,98	85	неплоская δ СН аром, различных типов завершённого кольца	797,96	56,2
614,34	83		–	–
–	–		573,61	38,5
–	–		532,3	39,3
513,1	79		515,65	32,1

Таблица 2. Данные ДСК.

Тип отверждаемой смолы	Синтез		Отверждение		$\Sigma\Delta\text{H}$, Дж/г
	$T_{\text{н}}-T_{\text{к}}$ $T_{\text{мах}}$	ΔH , Дж/г	$T_{\text{н}}-T_{\text{к}}$ $T_{\text{мах}}$	ΔH , Дж/г	
Пропиточный состав	30,3–84,5 65,6	725,8	86,2–163,0 101,8	1021,6	1747,4
Пропиточный состав + немодифицированное БВ	33,6–82,3 59,2	406,4	84,5–170,9 101,8	804,7	1211,1
Пропиточный состав + термообработанное БВ	32,3–84,8 64,2	462,2	87,1–169,4 102,9	761,6	1223,8
Пропиточный состав + термо и СВЧ-обработанное БВ	28,6–84,5 61,6	433,0	86,7–168,4 102,8	650,3	1083,3

Таблица 3. Свойства разработанного катионообменного материала на основе термо- и СВЧ-обработанного базальтового волокна.

Свойства Состав композиата	Плотность, г/см ³	Массовая доля влаги, %	Удельный объем ионита в Н-форме, см ³ /г	Полная статическая обменная емкость, мг-экв/г	Динамическая обменная емкость, моль/дм ³	Окисляемость фильтрата, мг/г, не более	Осмотическая стабильность, %
Модифицированная фенольной смолой катионообменная матрица	1,25–1,38	45–55	3,2	2,4	565	1,8	92
Модифицированный фенольной смолой КОВМ на основе термо- и СВЧ-обработанного базальтового волокна	1,78	34-35	2,7	4,7	975	0,9	99
КОВМ на основе немодифицированной матрицы и термо- и СВЧ-обработанного базальтового волокна	–	45–46	4,4	2,7	920	1,85	99

Для изучения структурных особенностей модифицированного фенольной смолой катионита на основе термо- и СВЧ-обработанного базальтового волокна использовали СЭМ (рис. 3).

Из данных СЭМ следует, что для синтезированного КОВМ характерно, с одной стороны, достаточно высокое адгезионное взаимодействие между волокнистым наполнителем и полимерной матрицей (рис. 3 I а, б), с другой стороны, материал отличается развитой структурой и повышенной доступностью реакционно-способных групп катионообменного связующего (рис. 3 II а, б; III а, б), что обеспечивает повышение его основных функциональных характеристик (таблица 3).

Анализ приведенных данных подтверждает, что полученный композиционный материал характеризуется повышенными функциональными свойствами. Причем для таких показателей, как статическая обменная ёмкость (4,7 мг-экв/г), динамическая обменная ёмкость (975 моль/м³, окисляемость фильтрата (0,9 мг/г) и осмотическая стабильность (99%), характерно значительное превышение аддитивных значений.

Таким образом, результаты проведённых исследований свидетельствуют о том, что модификация катионообменной фенолформальдегидной матрицы фенольной смолой и введение термо- и СВЧ-обработанного базальтового волокнистого наполнителя на стадии ее синтеза обеспечивают синергетический эффект по основным функциональным характеристикам синтезированного композиционного катионита.

Литература

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технологии/ под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2018. – 640 с.
2. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты/ К.Е. Перепелкин. – СПб.: НОТ, 2015. – 380 с.
3. 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 ВУЗов. Химия и химическая промышленность. – 2011. – т. 54. вып. 1. – с. 51–53.
4. Сангалов Ю.А. Проблема рационального использования фенольной смолы/ Ю.А. Сангалов// Химическая промышленность. – 1997. – №4. – с. 3–13.