

На правах рукописи



АМЕРХАНОВА ГУЛЬНАРА ИЛЬХАМОВНА

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИУРЕТАНА, НАПОЛНЕННЫЕ БАЗАЛЬТОВЫМ
ВОЛОКНОМ**

2.6.17. Материаловедение

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Научный **Зенитова Любовь Андреевна**,
руководитель: доктор технических наук, профессор.

Официальные **Корнеева Наталья Витальевна**,
оппоненты: доктор технических наук, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН»;
Гайсин Азат Фивзатович,
доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Физика», ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет».

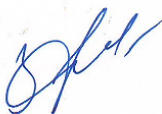
Ведущая **Федеральное государственное бюджетное образовательное**
организация: учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет» КАИ-им.А.Н.Туполева.

Защита диссертации состоится «30» июня 2025 года в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.12, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, дом 68, зал заседаний Ученого совета, А-330.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте https://www.kstu.ru/event.jsp?id=167313&id_cat=141

Отзывы на автореферат и диссертацию в 2-х экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, ФГБОУ ВО «КНИТУ», ученому секретарю диссертационного совета 24.2.312.12. В отзыве указываются фамилия, имя, отчество (полностью), ученая степень с указанием специальности, ученое звание, наименование организации и должность лица, представившего отзыв, с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии) (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней).

Автореферат разослан «__» 2025 года.
Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Н.В. Тихонова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

В последнее десятилетие наблюдается устойчивый рост использования экологически чистых минеральных волокон в качестве армирующей составляющей для изготовления композиционных материалов (КМ). Возрастает спрос на изделия, полученные с применением базальтовых волокон (БВ) и тканей, в связи с экономичностью технологии получения и относительной доступностью сырья для их производства по сравнению с органическими волокнистыми материалами. Относительно распространенных на рынке стеклопластиковых материалов, композиты с использованием БВ отличаются лучшими прочностными показателями, пониженной абразивностью, повышенными термической стойкостью, сопротивлением горению и т.д.

Композиты с БВ находят применение в оборонной и авиакосмической промышленности, строительстве, транспорте, энергетике, нефтехимии, противопожарной защите, автомобиле- и судостроении, водосбережении и гидроэнергетике, океанической инженерии и т. д. Частичное или полное использование КМ, наполненных БВ в качестве элементов конструкций различного назначения значительно повышает их безопасность и устойчивость. Они демонстрируют высокое соотношение производительности и стоимости по сравнению с углепластиком, материалами на основе арамида и стали.

Базальтовые волокна широко используются для армирования композитов на основе полимерных матриц, включая эпоксидные, полиэтиленовые и полиамидные, с целью повышения прочности на разрыв, изгиб, ударной вязкости, термической стабильности и негорючести. Однако, остается необходимость увеличения прочностных показателей за счет повышения адгезии БВ к матрицам путем химических (ПАВы) и физических воздействий (низкотемпературная высокочастотная емкостная плазма (ВЧЕ)) в связи с исходной инертностью его поверхности. При этом основные исследования в области получения ПКМ с использованием БВ проводятся за рубежом: S.K. Kirthika, S.K. Singh (Индия), H. Zhang, Y. Yao (Китай). В нашей стране известны работы П.Бредихина, Ю.Кадыковой. Кроме того, в литературе отсутствуют сведения об использовании БВ в качестве армирующего материала для полиуретана (ПУ), в то время как он характеризуется легкостью переработки, низкой плотностью, высокой эластичностью, достаточной морозостойкостью, прочностью, а в случае с пенополиуретанами (ППУ) еще и высокой теплоизоляцией. При этом, для использования ППУ в качестве быстроразъемных теплоизоляционных чехлов для трубопроводов и химического оборудования, испытывающих знакопеременные нагрузки, требуется полужесткий ППУ, наполненный БВ с высокими теплоизоляционными показателями.

Таким образом, исследования по разработке композиционного материала на основе полиуретана, армированных модифицированным базальтовым волокном, являются актуальными и целесообразными.

Цель и задачи исследования.

Целью работы являлась разработка композиционных материалов на основе полиуретана и базальтового волокна, отличающихся комплексом улучшен-

ных физико-механических свойств, термической стабильностью и стойкостью к горению с сохранением эластичности и высокими теплоизоляционными свойствами.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие основные задачи:

1. Разработать способ получения композиционного материала на основе литьевого полиуретана, армированного базальтовым волокном и оценить влияние базальтового волокна на физико-механические и температурные характеристики полученных композиционных материалов.

2. Модифицировать базальтовое волокно с применением плазменной технологии и обработки водно-полиуретановой дисперсией, а также исследовать влияние данных способов на физико-механические и термические характеристики созданных композиционных материалов.

3. Разработать способ получения композиционных материалов на основе полужесткого пенополиуретана, армированного базальтовым волокном. Необходимо провести оценку физико-механических свойств, а также огнестойкости новых композиционных материалов.

4. Разработать технологию для производства композитов: первый — из литьевого полиуретана с добавлением измельченного, модифицированного базальтового волокна в потоке ВЧЕ-разряда пониженного давления, второй — из полужесткого пенополиуретана, армированного измельченным базальтовым волокном. Провести апробацию технологии композитных материалов с различными типами полиуретанов и базальтовым наполнителем на площадках ООО «Доркомтехника» (Москва) и ООО «Пенополиуретан» (Казань), а также подготовить технико-экономическое обоснование для обоих проектов.

Научная новизна работы.

1. Выявлены закономерности влияния количества армирующего наполнителя, в виде измельченного базальтового волокна, на комплекс основных физико-механических показателей композиционных материалов на основе литевых полиуретанов. Результаты показали, что композиционные материалы, содержащие 1,0 % мас. измельченного базальтового волокна, демонстрируют повышение прочностных характеристик.

2. Установлено, что модификация базальтового волокна 15%-ым водным раствором полиуретановой дисперсии значительно повышает механические характеристики композита. Высокая адгезионная прочность соединения базальтового волокна с полимерной матрицей обусловлена бифильностью адгезива, характеризующегося высоким сродством как к волокнам, так и к полимеру.

3. Выявлено, что обработка базальтового волокна плазмой высокочастотного емкостного разряда пониженного давления в среде аргон-воздух приводит к увеличению капиллярности и гидрофильности материала, не снижая его прочности. Модификация плазмой базальтового волокна создает благоприятные условия для адгезии между волокном и полимерной матрицей, что в итоге существенно улучшает механические свойства композитов.

4. Предложен новый способ модификации состава пенополиуретана, при котором армирование 10 % мас. базальтового волокна длиной 6 ± 1 мм не только улучшает прочность образцов, но и в четыре раза увеличивает их стойкость к горению.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Выявлены закономерности процесса взаимодействия гидроксильных групп на поверхности БВ с NCO-группами изоцианатного компонента, что приводит к дисбалансу соотношения NCO/ОН-групп и, соответственно, влияет на прочность материала.

2. Разработаны технологии изготовления высокопрочного композиционного материала на базе литьевого полиуретана, армированного измельченным, плазмо модифицированным базальтовым волокном, рекомендованного для изделий работающих в широком диапазоне температур, и композитов на основе пенополиуретана и измельченного базальтового волокна, применяемых в виде быстросъемных теплоизоляционных кожухов для труб и химического оборудования.

3. Разработан полужесткий пенополиуретановый композит, армированный термостойким базальтовым волокном, который обладает теплоизоляционной способностью, сравнимой с показателями классических жестких пенополиуретанов, что расширят область его применения и повышает эффективность использования подобных конструкций.

4. Осуществлено технико-экономическое обоснование производства композиционного материала из литьевого полиуретана, наполненного модифицированным измельченным базальтовым волокном, которое подтвердило прибыльность проекта для акционеров (FCFE) при окупаемости в течение 2 лет и чистом приведенном доходе в размере 24 908 543,61 рубля.

Технико-экономическое обоснование производства материала из пенополиуретана с добавлением фибры базальтового волокна, также продемонстрировало экономическую выгоду, при этом период окупаемости составил 2 года 2 месяца, а чистый приведенный доход 46 984 779,51 руб.

Методология и методы исследований.

В ходе выполнения диссертационной работы использовали стандартные и специальные методики испытаний композиционных материалов, аналитические методы физико-химических исследований.

В качестве полимерной матрицы использовали два вида ПУ: литьевые полиуретаны типа СКУ-ПФЛ, наполненные измельченным базальтовым волокном. Получен СКУ-ПФЛ, на основе СКУ-ПФЛ-100 – продукта взаимодействия полиокситетраметилэгликоля с 2,4-толуилендиизоцианатом (ТУ 38.103-137-78), отверждаемого 4,4'-метил-бис-(о-хлоранилином) – МОКА или диамет Х, (ТУ 6-14-9-80) и полужесткий ППУ, изготовлен на основе компонента А для жестких пенополиуретанов (Изолан А-131, «Дау Изолан», ТУ 20.16.40-565-97445105-18) и компонента Б для эластичных ПУ (ЭППУ) - полимерный дифенилметандиизоцианат («Дау Изолан», ТУ 113-03-38-106-90). В качестве наполнителя использовали базальтовое волокно производства ПАО «Новгородский стекольный завод», измельченное (ТУ 5769-004-80104765-2008), базальтовую

ленту (ООО «Графит-про», г. Москва). С целью увеличения технологичности процесса введения БВ, снижения вязкости композиции использовали диоктилсебацат (ДОС) ГОСТ 8728-88. Для модификации базальтового волокна использовали раствор водно-полиуретановой дисперсии (ВПД) на основе полиэтиленбутиленадипinata (ТУ 38.103582-85), толуилендиизоцианата (ТУ 113-38-95-90) и 1,6-гександиола (Acros 12061), изготовленная на кафедре ТСК ФГБОУ ВО «КНИТУ».

Для исследования применяли методы ИКС, ТГА. Для проведения исследования морфологии базальтового волокна использовали микро- и нанофокусную исследовательскую рентгеновскую систему для компьютерной томографии General Electric V|tome|X S 240.

Эффективную плотность сетки исходных и наполненных полиуретанов определяли по измененному методу Клаффа-Глэдинга на релаксометре осевого сжатия.

Образцы композиционного материала на основе литьевого полиуретана исследовали на прочность (ГОСТ 270-75), эластичность по отскоку (ГОСТ 27110-86), твердость по Шору (ГОСТ 263-75), стойкость к истиранию (ГОСТ 12251). Химическую и гидролитическую стойкость образцов оценивали по ГОСТ 9.030-74 в воде и гексане.

Полученные образцы на основе пенополиуретана исследовали по технологической пробе при свободном вспенивании (ТУ 6-55-32-89); теплопроводность (ГОСТ 23630.2-79); коэффициент теплопроводности (ГОСТ 7076-99); огнестойкость (ГОСТ 28157-89); прочность на сжатие (ГОСТ 23206-78); эластичность (ГОСТ 27110-86); остаточную деформацию (ГОСТ 18268-72); кажущуюся плотность (ГОСТ 409-77).

Для исследований влияния высокочастотной емкостной (ВЧЕ) плазменной обработки на базальтовое волокно применяли опытно-промышленную ВЧЕ плазменную установку (мощность 3 кВт), разработанную на базе Казанского национального исследовательского технологического университета. Базальтовое волокно измельчали, помещали в мягкий контейнер из хлопчатобумажной ткани и обрабатывали при параметрах: расход смеси газа воздух-аргон $g = 0,04$ г/с, давление в вакуумной камере $P = 20$ Па, мощность разряда $W = 0,6 \div 1,5$ кВт, время обработки составляло от 5 до 15 мин. Исследование капиллярности базальтовой ленты после высокочастотной (13,56 МГц) емкостной (ВЧЕ) плазменной обработки при пониженном давлении определяли по ГОСТ 3816-81. Эксперимент проводили по измерению краевого угла смачивания (контактного угла жидкости) при помощи прибора EASYDROP с программным обеспечением DSA1, снабженного микрометрической насадкой.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментальных данных модификации базальтового волокна различными способами.
2. Результаты экспериментальных исследований по оценке механических, термических характеристик новых композиционных материалов на основе полиуретана, наполненных базальтовым волокном

3. Технология получения композиционного материала на основе полиуретана, наполненного измельченным модифицированным базальтовым волокном.

4. Технология получения полимерного композиционного материала на основе пенополиуретана и измельченного базальтового волокна для изготовления быстроразъемных теплоизоляционных чехлов трубопроводов и химического оборудования.

Достоверность полученных результатов и выводов

обеспечена применением современных аналитических методов, стандартных и специальных методик испытаний, согласованностью данных, полученных при использовании комплекса методов исследования и в сопоставлении полученных результатов с известными теоретическими и экспериментальными данными других авторов.

Апробация работы и публикации. Основные положения работы обсуждались и докладывались на: Международной научно-практической конференции «Пром-инжиниринг» (г. Сочи, 2019), XV Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (г. Казань, 2021); II Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы современной науки» (г. Саратов, 2021), Научно-практической конференции «Жить в XXI веке-2021» (г. Казань, 2021), Международном научном форуме «Наука и инновации современные концепции» (г. Москва, 2022), Межвузовском международном конгрессе «Высшая школа: научные исследования» (г. Москва, 2022), Девятой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-24» (г. Москва, 2024).

Личный вклад автора. В опубликованных в соавторстве работах состоит в выборе и обосновании объектов и методов исследований; в проведении экспериментов; анализе, обработке и обобщении полученных экспериментальных данных; в разработке рекомендаций по производству композиционных материалов на основе полиуретана, наполненных базальтовым волокном.

Публикации. Результаты работы отражены в 15 публикациях, в том числе: 2 статей в журналах, входящих в перечень научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, 1 публикация в научном журнале, индексируемых в международной базе данных Scopus, остальные – в материалах конференций различного уровня.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов, списка использованной литературы и 4 приложений с копиями документов. Основное содержание работы изложено на 209 страницах машинописного текста и содержит 61 таблицу и 38 рисунков. Список используемой литературы содержит 134 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, поставлены цели и определены задачи диссертационного исследования, изложена научная

новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, представлена структура диссертационной работы.

Первая глава диссертации содержит аналитический обзор научной и патентной литературы по производству и переработке полиуретанов, наполненных, а также базальтового волокна, текущие тенденции развития полиуретановых материалов, преимущества и недостатки существующих композитов на основе полиуретана. На основании проведенного обзора сформирована цель диссертационного исследования.

Вторая глава посвящена описанию объектов и методов исследования.

Третья глава посвящена получению композиционного материала на основе литьевого полиуретана и базальтового волокна с оценкой их технологических и физико-механических свойств. Также здесь изучены вопросы химической и физической обработки измельченного базальтового волокна с целью увеличения адгезионного взаимодействия полимер-наполнитель.

Рассмотрено получение композиционного материала на основе полужесткого пенополиуретана, наполненного измельченным базальтовым волокном, используемого в качестве быстросъемных теплоизоляционных чехлов химического оборудования и КИПа.

В четвертой главе приводятся технологические схемы получения высоконагруженного композиционного материала на основе литьевого полиуретана, наполненного измельченным модифицированным базальтовым волокном, а также композиционного материала на основе полужесткого пенополиуретана, наполненного измельченным базальтовым волокном для изготовления теплоизоляционных чехлов химического оборудования и средств контроля. На разработанные материалы представлены технологические регламенты и приведено их экономическое обоснование.

В приложении приведены разработанные технологические регламенты и таблицы данных технико-экономического обоснования.

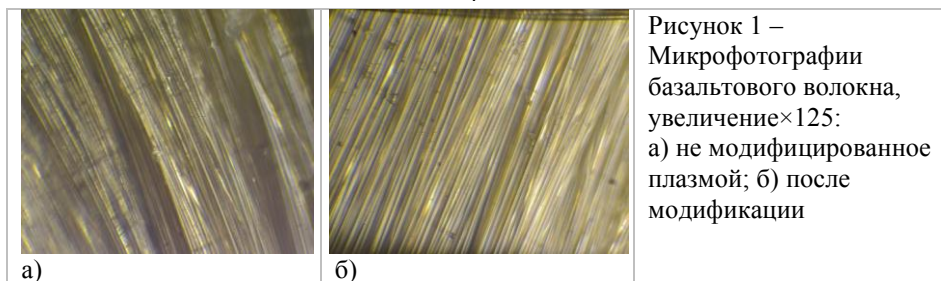
Основные результаты и их обсуждение

С целью повышения прочностных показателей КМ в качестве наполнителя использовали БВ. При элементном анализе БВ выявлено, что основным элементом является кремний (25 % мас.), обнаружены алюминий (10 % мас.), железо (8 % мас.) и кальций (8 % мас.). В меньших количествах присутствуют натрий (3 % мас.) и магний (2,9 % мас.), в следовых – калий и титан.

Для улучшения адгезии полимер-наполнителя необходимо придать частично гидрофобному БВ гидрофильные свойства. В этой связи БВ модифицировали с помощью ВЧЕ плазмы пониженного давления.

Микрофотография структуры БВ в образце, прошедшем модификацию плазмой, демонстрирует, что по сравнению с исходным, она не разрушена и не претерпела существенных изменений (рис.1).

Далее проводили исследования БВ до и после его модификации плазмой методом рентгеновской компьютерной томографии.



Для каждого образца получены рентгеномтомографические срезы в трех плоскостях пространства и трехмерная визуализация объема (рисунок 2), а также значение структурного индекса модели, удельной площади поверхности, объемной плотности (таблица 1). Выявлено, что после обработки БВ «холодной» плазмой пониженного давления уменьшилась его объемная плотность, а также увеличилась площадь его поверхности на 78,5%.

Таблица 1 – Значения коэффициента пустотности БВ до и после модификации

Образец	Объемная плотность пучка волокон	Удельная площадь поверхности	Структурный индекс модели
Необработанный	0,647	116,893	-1,412
Обработанный	0,203	208,662	-0,146

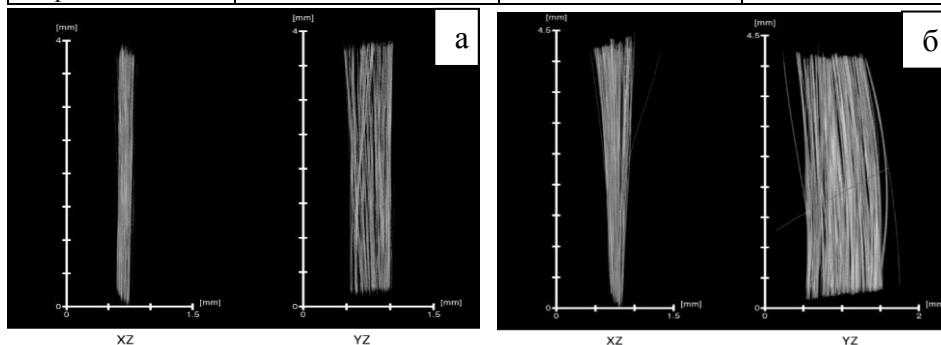


Рисунок 2 – 3-D визуализация БВ: а) не модифицированное; б) модифицированное плазмой.

Далее проводили исследование БВ до и после модификации методом ИК-спектроскопии (таблица 2, рисунок 3). По результатам ИКС БВ до и после модификации плазмой в области $690\text{--}890\text{ см}^{-1}$ наблюдается группа интенсивных полос. Данные полосы могут быть отнесены к валентным колебаниям Al-O-Si самого БВ. В области $2800\text{--}2900\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы средней интенсивности, относящиеся к группам CH_2 и CH_3 , которые свойственны аппарату БВ. Также в области $1450\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ фиксируется размытая полоса, отвечающая за гидроксильные группировки аппарата в БВ.

Таблица 2 – Содержание характерных химических связей в БВ, оцененное методом ИКС

Диапазон поглощения, см ⁻¹	Группа
690, 694	Si–O–Si
879, 891	O–Si–O
2323, 2361	O=C=O
2922, 2852	C–H
3300	C–OH
3580	–OH

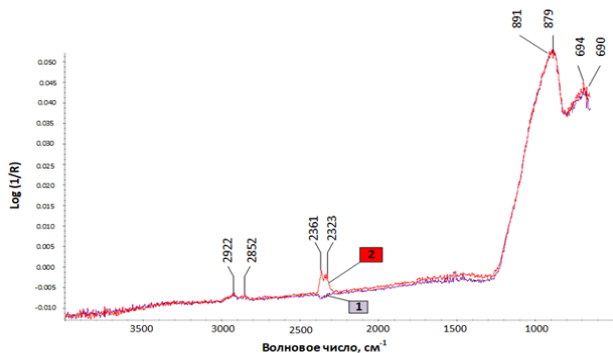
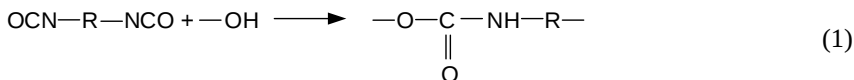


Рисунок 3 – ИК-спектры: 1 –БВ до обработки; 2 – БВ после модификации плазмой

После модификации плазмой БВ появляются полосы в области 2323–2361 см⁻¹, которые показывают наличие CO₂. Этот факт указывает на то, что после модификации волокно сорбирует углекислый газ из окружающей среды, что увеличивает гидрофильность поверхности БВ.

При анализе наличия летучих компонентов аппрета и влаги на поверхности БВ выявлено: в исходном состоянии 10,14 % мас., после модификации 8,56 % мас. Таким образом, модификация БВ способствует удалению влаги, а также, частично, легколетучих компонентов аппрета. При этом количество гидроксильных группировок остается достаточным, чтобы взаимодействовать с изоцианатными группировками форполимера при получении полиуретанового композита по реакции 1:



где: NCO – изоцианатная группа СКУ-ПФЛ-100; –OH – гидроксильная группа на поверхности БВ; R – основная цепь продукта взаимодействия полиокситетраметилэтиленгликоля с 2,4-ТДИ.

Доказательством возможности взаимодействия гидроксильных группировок аппрета и влаги, служат исследования процесса взаимодействия форполимера СКУ-ПФЛ-100 с БВ. Кинетика процесса отверждения с ИБВ, оцененная «на отлип» (табл.3) и методом титрования NCO-групп показала, что первоначально присутствие БВ ускоряет процесс отверждения, а, начиная с содержания ИБВ 5% мас., процесс несколько замедляется (рис.4).

Далее исследовали прочностные показатели образцов КМ на основе СКУ-ПФЛ-100 (таблица 4), преимущества использования которого заключаются в том, что он является продуктом заводской готовности, позволяющий получать ПУ КМ в одну стадию. Кроме того, данный продукт получен на основе простого полиэфира (полиокситетраметилэтиленгликоля), что обуславливает высокую гидролитическую стойкость полиуретанов с его использованием.

Таблица 3 – Время (t) отверждения ПУ композиций «на отпли», ч

t, ч	ИБВ, % мас.
13,0	0,0
11,0	0,5
10,2	1,0
8,6	2,5
10,2	5,0
10,4	7,5
10,8	10,0

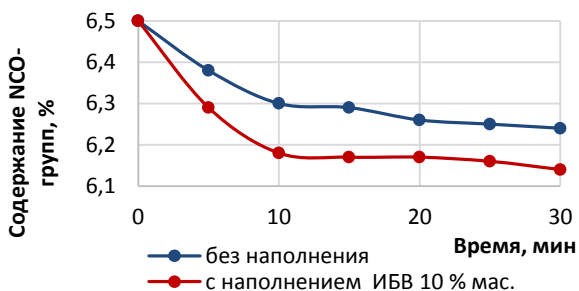


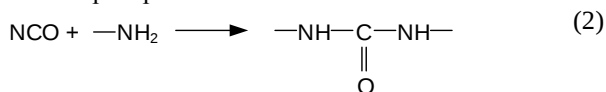
Рисунок 4 – Содержание NCO-групп в процессе отверждения SKU-ПФЛ-100, наполненных ИБВ в количестве 10 % мас.

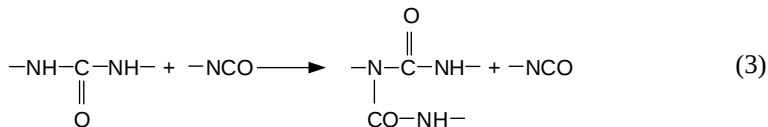
Таблица 4 – Физико-механические показатели КМ, наполненного ИБВ

Параметры	ИБВ, % мас.								
	0	0,5	1	1,5	2	2,5	5	7,5	10
f, МПа	23,4	28,1	30,9	29,9	29,1	28,3	24,1	21,5	19,4
E, МПа	8,9	11	10,6	10,6	10,7	10,8	10,3	9,6	9,1
l, %	169	198	200	198	195	192	163	154	151
H, усл.ед.	95	95,2	95,4	95,5	95,5	95,6	95,8	96,1	96,1
Э отск., %	35	36	36	36	37	37	38	40	39
α, м ³ /ТДж (см ³ /кВт × ч)	123	123	124	124	124	124	123	123	122

КМ обладает высокими физико-механическими показателями, однако для высоконагруженных изделий показателей этого уровня недостаточно. В этой связи использовалось наполнение ИБВ длиной 6 мм, введение которого в полимерную матрицу улучшает прочностные показатели вплоть до 5 % мас. наполнения. При этом лучшие показатели наблюдаются при наполнении КМ в количестве 1,0 % мас.: прочность при растяжении увеличилась на 32 % по сравнению с ненаполненным образцом и достигла 29,8 МПа. Также можно предположить, что БВ, содержащее в своем составе ионы металлов, служит катализатором процесса уретанообразования. При дальнейшем увеличении количества наполнителя от 7,5 до 10 % мас., наблюдается снижение прочностных показателей, что свидетельствует, о некотором нарушении плотности полимерной сетки (рис.9). Это может быть связано с наличием гидроксильных групп на поверхности БВ.

При наполнении ИБВ до 5,0 % мас. помимо взаимодействия ОН-групп с NCO-группами форполимера SKU-ПФЛ-100 (реакция 1) происходит взаимодействие изоцианатных групп SKU-ПФЛ-100 с отвердителем МОКА по реакциям 2 и 3, образование пространственной сетки:





При повышении количества ИБВ более 5 % мас. баланс реакций нарушается, изоцианатных групп становится недостаточно для полного взаимодействия с имеющимися группами, вследствие чего плотность пространственной сетки становится несовершенной, что отражается на снижении прочностных показателей КМ на 30%. Кроме того, использование БВ, имеющего в своем составе значительное количество гидроксильных групп, увеличивает число водородных связей, образующих дополнительно к химической, физическую сетку в ПУ, что также способствует повышению прочностных показателей.

При введении ИБВ в полимерную матрицу отмечено неравномерное распределение наполнителя, а также его «комкование» (рисунок 6). С целью улучшения распределения БВ, а также увеличения адгезии системы ПУ-наполнитель использовали раствор ВПД концентрации 10, 15 и 20 % мас. На рис.5 представлена зависимость прочности при растяжении КМ от степени наполнения БВ, обработанной раствором ВПД. При этом выявлено, что наполнение в количестве 1,0 % мас. БВ приводит к увеличению условной прочности по сравнению с необработанным БВ на 6%.

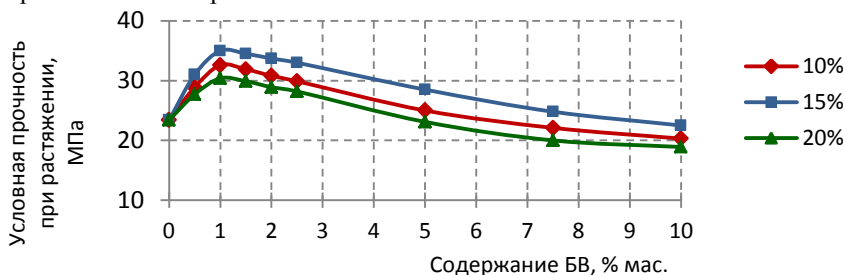
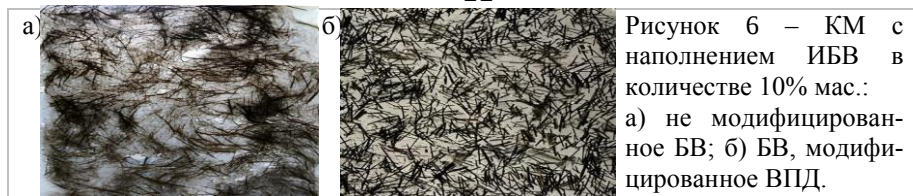


Рисунок 5 – Зависимость условной прочности при растяжении (МПа) от степени наполнения БВ в количестве 0 ÷ 10,0 % мас., обработанных раствором ВПД с концентрацией от 10,0 до 20 % мас.

Лучшие результаты наблюдаются для КМ, наполненных ИБВ, обработанных ВПД концентрации 15 % мас. В тоже время использование данной модификации является «мокрым» способом обработки, имеющим ряд существенных недостатков: длительность процесса, вредность за счет использования растворов ПУ дисперсий, энергоемкость из-за необходимости сушки волокон после обработки, сложность аппаратного оформления.

В этой связи предложен способ модифицирования поверхности БВ с помощью низкотемпературной высокочастотной емкостной плазмы, которую проводили при постоянных параметрах: расходе газа $g=0,04$ г/с, давление в вакуумной камере $p=20$ Па, плазмообразующий газ – смесь воздух-аргон (1:1).



Выявлено, что параметры обработки сказываются на величине краевого угла смачивания (таблица 5). Так, увеличение времени обработки волокна до 10 минут повышает его гидрофильность, что должно усилить адгезионные взаимодействия полимер-наполнитель. Характерно, что после «отдыха» в течение 5 суток вид зависимости краевой угол- время остался прежним, в то время как численное значение показателя несколько повысились.

Таблица 5 – Влияние плазменной обработки на величину краевого угла смачивания БВ

№ опыта	Параметры плазмообработки		Краевой угол смачивания, град.	
	Мощность, кВт	Время обработки, мин		
Исходный	–	–	72	80
1	1,5	5	61	67
2	1,5	10	50	61
3	1,5	15	50	61
4	0,6	5	58	69
5	0,8	5	63	76
6	1,2	5	67	69

Таблица 6 – Влияние степени наполнения на физико-механические показатели КМ, наполненных модифицированного плазмой ИБВ

Параметр	Количество плазмомодифицированного ИБВ, % мас.								
	0	0,5	1	1,5	2	2,5	5	7,5	10
f, МПа	23,4	31/31,2	35,9*/37,8**	35,5/37,1	34,9/36,3	34,2/35,6	30,9/32,7	27,8/30,3	25,4/27,5
E, МПа	8,9	11,1/11,3	11,3/11,5	11/11,3	10,8/10,9	10,5/10,8	10,3/10,5	9,4/9,7	9/9,1
l, %	169	195/197	197/199	196/197	194/195	190/193	168/170	154/160	149/151
H, усл.ед.	95	95,2/95,5	95,4/96,1	95,4/96,1	95,5/96,1	95,6/96,2	95,8/96,3	96,1/97,3	96,1/97,1
Э _{отск} , %	35	36/40	36/42	36/42	36/42	37/43	38/44	40/43	39/43
α, м ³ /ТДж	123	123/124	124/125	124/125	124/125	124/125	123/124	123/123	122/123

* Показатель КМ, наполненных БВ, модифицированный плазмой до измельчения;

** Показатель КМ, наполненных БВ, модифицированный плазмой после измельчения.

Испытания КМ с использованием модифицированного БВ показали, что лучшим комплексом прочностных показателей обладают материалы, наполненные модифицированного плазмой БВ в количестве 1,0 % мас. по режиму 2 (таблица 6). При этом прочность при растяжении увеличилась на 22,3% по сравнению с образцом, наполненным БВ без обработки и на 61% по сравнению с ненаполненным аналогом и составила 37,8 МПа. При сравнении прочностных показателей КМ, армированных модифицированного плазмой БВ после измельчения и измельченным до модификации выявлено незначительное их увеличение от 2 до 16%.

Это можно объяснить отсутствием механического воздействия на волокна после модификации, которое, по-видимому, несколько нивелирует положительный эффект активации поверхности волокна при модификации плазмой. Кроме того, улучшение показателей КМ объясняется более равномерным распределением ИБВ в полимерной матрице, частичной очисткой от замасливателя и загрязнений, что приводит к увеличению адгезионного взаимодействия БВ-ПУ. Изменения, происходящие в структуре КМ, армированных различным модифицированным БВ также объясняются исследованием хода кривых эффективной плотности сетки от температуры СКУ-ПФЛ, который зависит от качества наполнителя (Рисунок7).

Видно, что во всем интервале исследуемых температур кривая ПУ, содержащего плазмо модифицированный наполнитель расположена выше, чем аналогичная кривая ПУ, наполненного ИБВ, модифицированного ВПД, а также не модифицированного ИБВ. Необходимо отметить, что все испытуемые образцы материалов при температуре 25°C и выше находятся в аморфном состоянии, поэтому эффектов раскристаллизации не наблюдается.

На первом участке кривой от 25 до 100 °C уменьшение v_e/V происходит плавно в связи со снижением количества недостаточно стойких физических взаимодействий (главным образом водородных связей), количество которых в ряду ПУ+ИБВ, ПУ+ ВПД ИБВ, ПУ+ПлзИБВ увеличивается. В интервале температур от 100÷110 до 140÷150 °C происходит резкое падение значений эффективной плотности сетки.

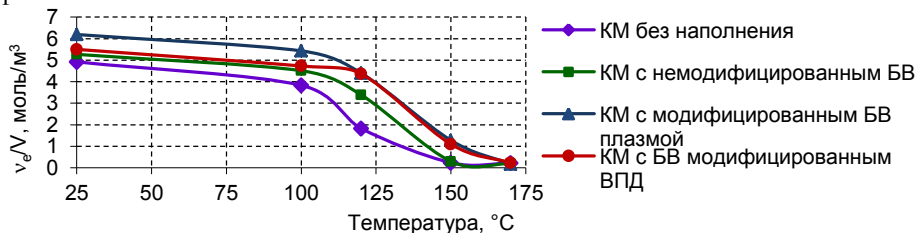


Рисунок 7 – Зависимость эффективной плотности сетки (v_e/V) СКУ-ПФЛ от температуры с различными образцами ИБВ

При температуре выше 150 °C кривые выходят на плато, а значение v_e/V невысокое и во всех случаях составляет $\sim (0,1 \div 0,2) \times 10^{-2}$ моль/м³. При температуре 140÷150 °C все физические связи и слабые химические (аллофанатные,

биуретовые) разрушаются, и значение v_e/V отражает наличие наиболее температуростойких уретановых фрагментов в ПУ.

Помимо высоких прочностных показателей для изделий, работающих в жестких условиях, важным свойством является термическая стойкость (таблица 7).

Наиболее стойкие к высокотемпературным воздействиям являются КМ, полученные с 1% мас. ИБВ, обработанного плазмой ВЧЕ–разряда. Так, начало потери массы образца с плазмой модифицированным ИБВ составляет 241 °С, что на 27 °С выше, чем у ненаполненного аналога и на 17 °С у образца без модификации ИБВ.

Таблица 7 – Данные потери массы по ТГ-кривым КМ, наполненных ИБВ

ИБВ, % мас.	Модификация ИБВ	Значение температур (°С) при потерях массы (%)					
		$T_{нач. 0}$	5	10	25	50	$T_{кон}$
0,0	отсутствует	214	260	295	316	331	387
1,0	отсутствует	224	259	287	307	346	390
1,0	15%-ый р-р ВПД	240	262	290	310	326	394
1,0	плазмой	241	266	291	310	325	402

При исследовании КМ на стойкость к воде и гексану выявлено, что наблюдается некоторая тенденция роста степени набухания вплоть до наполнения ИБВ 10,0% мас., что можно связать с ухудшением пространственной сетки полимерной матрицы. КМ, наполненные ИБВ, модифицированные ВПД, также имеют достаточно высокую стойкость к исследуемым средам. Наибольшей стойкостью к набуханию обладает-материал, наполненный ИБВ, обработанным 15% раствором ВПД. При этом равновесная степень набухания не превышает 0,8 % мас. (таблица 8). Сравнение стойкости к набуханию в различных средах КМ с наполнением 1,0 % мас. как наиболее прочным, выявило, что во всех случаях материалы, армированные плазмой модифицированным ИБВ менее подвержены влиянию воды и гексана

Таблица 8 – Степень набухания образцов КМ, наполненных ИБВ в количестве 1,0 % мас. в дистиллированной воде и гексане. Время экспозиции 14 сут.

Образец	Степень набухания, % мас.	
	вода	гексан
КМ без наполнения	0,31	0,73
КМ с ИБВ	0,37	0,76
КМ с ИБВ, обработанным 15 %-ым ВПД	0,32	0,69
КМ, с БВ, модифицированное плазмой	0,30	0,65

ППУ широко используются в качестве теплоизоляционных материалов. Несмотря на высокий комплекс показателей, теплоизоляционные ППУ имеют некоторые недостатки: отсутствие эластичности, недостаточная термическая

стабильность, недолговечность при использовании. В этой связи ППУ, содержащий термостойкое ИБВ, обладающий теплоизоляционной способностью на уровне теплоизоляционных ППУ ($\lambda = 0,032 \div 0,048$ Вт/м·К против $0,022 \div 0,040$ Вт/м·К) может быть использован для изготовления быстросъемных теплоизоляционных чехлов трубопроводов и химического оборудования.

Традиционно, для теплоизоляции используются жесткие ППУ, обладающие высокими теплоизоляционными показателями. Однако при их использовании при знакопеременных нагрузках жесткие ППУ очень быстро разрушаются.

Для изготовления образцов в ППУ вводили ИБВ размером волокон 6, 12, 18 мм, в количестве $5 \div 15$ % мас. В табл.9 представлены технологические параметры вспенивания и кажущаяся плотность ППУ, наполненных ИБВ (размер волокон 6 ± 1 мм), откуда видно, что с ростом количества введения БВ параметры вспенивания по сравнению с ненаполненным образцом увеличиваются.

Таблица 9 – Технологические параметры вспенивания и кажущаяся плотность ППУ, наполненных ИБВ (размер волокон 6 ± 1 мм)

Показатели	ИБВ, % мас.				Норма в соответствии с ТУ
	0	5	10	15	
«Время старта», с	30	31	33	35	–
«Время подъема», с	86	90	95	100	–
Кажущаяся плотность, г/см ³	0,06	0,07	0,09	0,11	не менее 0,06

Это связано с тем, что в композиции присутствует относительно большое количество наполнителя, который несколько «утяжеляет» материал. При введении ИБВ размером 12 и 18 мм также наблюдается тенденция повышения параметров вспенивания. При этом все прочностные показатели несколько снизились, по сравнению с ППУ, наполненными ИБВ размером 6 ± 1 мм. При сравнении полученных показателей образцов ППУ с нормативными (ТУ 5768-001-27519262-97) выявлено, что кажущаяся плотность соответствует нормативным значениям ($0,06$ г/см³) во всех исследуемых образцах.

Оценивая комплекс основных физико-механических показателей ППУ, наполненных ИБВ размером 6 мм (таблица 10), выявлено, что с ростом количества ИБВ материал становится более прочным при незначительном снижении эластичности. Для образцов ППУ, наполненных ИБВ размером 12 и 18 мм установлена та же тенденция увеличения параметров прочности, что и для ППУ с ИБВ размером 6 мм. При рассмотрении совокупности технологических и прочностных параметров образцов ППУ для изготовления быстросъемных теплоизоляционных чехлов трубопроводов и химического оборудования рекомендуется наполнение 10 % мас. ИБВ размером 6 ± 1 мм. При этом необходимо отметить, что наличие в составе ППУ негорючего ИБВ увеличивает стойкость к горению ППУ, приближаясь к скорости горения огнезащищенного материала, что позволяет исключить применение дорогостоящего и вредного антипирена – трихлорэтилфосфата.

Таблица 10 – Результаты физико-механических показателей ППУ, наполненных ИБВ (размер волокон 6 ± 1 мм) от 5,0 до 15,0 % мас.

Показатель	ИБВ, % мас.				Антипирен 10% мас.
	0	5	10	15	
Напряжение сжатия при 10%-ной деформации, МПа	0,39	0,44	0,52	0,48	0,4
Относительная деформация сжатия при разрушении, %	5,5	5,3	5,2	5,0	5,6
Эластичность по отскоку, %	38	35	33	30	36
Коэф. теплопроводности, Вт/м·К	0,030	0,031	0,032	0,034	0,031
Скорость горения, мм/мин	385	310	96	92	78

На основе результатов экспериментальных исследований разработаны технологические рекомендации по производству композиционного материала измельченным базальтовым волокном, модифицированного плазмой. Блок-схема технологического процесса производства композиционного материала представлена на рисунке 8. Блок-схема технологического процесса производства полужесткого пенополиуретана, наполненного измельченным БВ представлена на рисунке 9.

Результаты диссертационного исследования прошли апробацию на ООО «Доркомтехника», г. Москва в качестве скребков снегоуборочных машин и на ООО «Пенополиуретан», г. Казань в качестве теплоизоляционных чехлов.

Ожидаемый экономический эффект от внедрения композиционного материала, наполненного базальтовым волокном КМ-БВ составит 50,7 млн. руб. в год со сроком окупаемости 2 года.

Ожидаемый экономический эффект от внедрения полужесткого пенополиуретана, наполненного базальтовым волокном, составит 61,2 млн. руб. в год со сроком окупаемости 2 года.

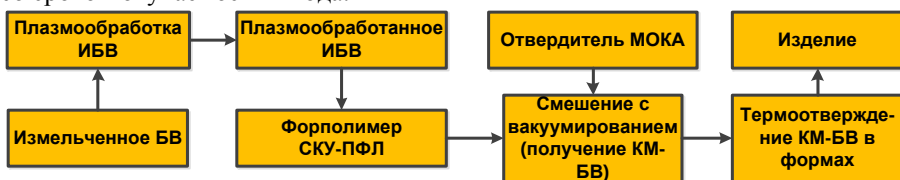


Рисунок 8 –Блок- схема получения КМ, наполненного плазмо модифицированным ИБВ

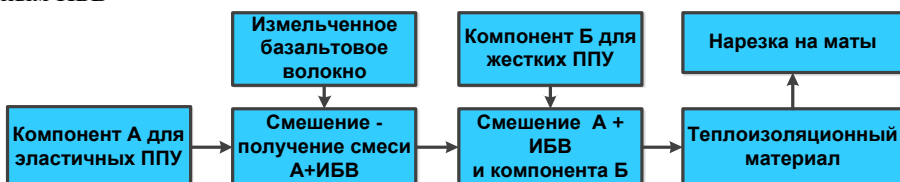


Рисунок 9 –Блок- схема получения полужестких ППУ, наполненных ИБВ

16 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан способ получения композиционного материала на основе монолитного литьевого полиуретана, наполненного измельченным базальтовым волокном в количестве 1,0% мас., заключающийся в порционном введении базальтового волокна в форполимер на основе полиокситетраметиленгликоля и 2,4 толуилنديизоцианата (СКУ-ПФЛ-100) с последующим отверждением 4,4'-метилден-бис-(о-хлоранилином) (МОКА).

Выявлено, что наиболее высоким уровнем физико-механических показателей обладают материалы, наполненные базальтовым волокном в количестве 1,0 % мас., прочность при растяжении которых увеличилась на 32 % по сравнению с ненаполненным образцом и достигла 30,9 МПа, что объясняется образованием дополнительной пространственной сетки в композите за счет взаимодействия гидроксильных групп, присутствующих на поверхности базальтового волокна с изоцианатными группами форполимера СКУ-ПФЛ-100.

2. Проведена обработка измельченного базальтового волокна раствором водно-полиуретановой дисперсии с концентрацией от 10 до 20 % мас. Выявлено, что лучшим комплексом прочностных показателей обладают композиционные материалы, наполненные базальтовым волокном, обработанным 15%-ным раствором водно-полиуретановой дисперсии за счет более равномерного распределения наполнителя в полимерной матрице и бифильности полиуретановой дисперсии, что приводит к увеличению адгезионного взаимодействия системы «волокно-адгезив-полимерная матрица».

Проведена модификация базальтового волокна с помощью плазмы высококачественного емкостного разряда (напряжение на аноде $3,0 \pm 0,1$ кВ; сила тока – $0,5 \pm 0,02$ А; скорость подачи плазмообразующего газа – $0,04$ г/с; давление в вакуумной камере – $20,0 \pm 0,1$ Па; мощность разряда – $1,5 \pm 0,1$ кВт; время обработки – $10 \pm 0,2$ мин, плазмообразующий газ – воздух-аргон 1:1). При этом выявлено, что лучшим комплексом прочностных показателей обладают композиционные материалы, армированные базальтовым волокном измельченное до модификации плазмой, в количестве 1,0 % мас. При этом прочность при растяжении материала на его основе увеличилась на 22,3% по сравнению с аналогичным наполнением без обработки и на 61% по сравнению с ненаполненным аналогом и составила 37,8 МПа, что объясняется более равномерным распределением наполнителя в полимерной матрице и очистки волокна от загрязнений, приводящее к увеличению адгезионного взаимодействия волокно - полимерная матрица.

3. Разработан способ изготовления материала быстроразъемных теплоизоляционных чехлов химического оборудования на основе полужесткого пенополиуретана, наполненного измельченным базальтовым волокном в количестве 10,0% мас. Наличие в составе пенополиуретана негорючего базальтового волокна увеличивает его стойкость к горению в четыре раза, приближаясь к скорости горения огнезащищенного материала, позволяя отказаться от использования антипирена.

4. Разработаны технологические регламенты получения композиционных материалов на основе литьевого полиуретана и полужесткого пенополиуретана, упрочненных базальтовым волокном. Новые материалы прошли успешную апробацию на ООО «Доркомтехника», г. Москва и ООО «Пенополиуретан», г. Казань.

Оценка эффективности проектов показала их экономическую целесообразность:

- чистый дисконтированный доход (ЧДД) проекта производства КМ-БВ составил 24 908 543,61 руб.; дисконтированный срок окупаемости – 2 года;
- ЧДД проекта производства ППУ-БВ составил 46 984 779,51 руб.; дисконтированный срок окупаемости – 2 года 2 месяца.

Перспективным направлением дальнейших работ является применение полученных результатов по модификации базальтового волокна плазмой высокочастотного емкостного разряда на ряд других волокон и при создании композиционных материалов.

Выражаю глубокую благодарность к.т.н., доценту кафедры ТСК ФГБОУ ВО «КНИТУ» Кияненко Е.А. за участие в постановке задач исследования и обсуждении результатов работы.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ:

1. **Амерханова, Г.И.** Композит на основе пенополиуретана и базальтового волокна для изготовления съемных чехлов с целью теплоизоляции оборудования/ Г.И. Амерханова, Е.А. Кияненко, Л.А. Зенитова// Ползуновский вестник. -2024. -№ 3. - С. 200-205.
2. **Амерханова, Г.И.** Исследование физико-химических зависимостей в системе композита на основе полиуретана, армированного плазмообработанным базальтовым волокном/ Г.И. Амерханова, Е.А. Кияненко, Л.А. Зенитова// Известия ВолгГТУ. -2024. -№ 12 (295). - С. 81-91.

Публикации в научных журналах, индексируемых в базе данных Scopus:

3. **Amerkhanova, G.I.** Composite materials based on plasma treated basalt fibers for heavyduty concrete products / G.I. Amerkhanova, A. I.Khatsrinov, L. A. Zenitova// Trans Tech Publications LtdTom 299 SSP, 5th International Conference on Industrial Engineering, ICIE 2019, Sochi. - 2019.- С. 175 – 180.

Статьи в других журналах:

4. **Амерханова, Г.И.** Базальтовое волокно и его применение в полимерных композиционных материалах/ Г.И. Амерханова, Е.А. Кияненко, Л.А. Зенитова// Бутлеровские сообщения. – 2021. -Т.67. - №8. – С. 25-37.
5. **Амерханова, Г.И.** Полиуретаны, наполненные модифицированным базальтовым волокном/ Г.И. Амерханова, Л.А. Зенитова// Бутлеровские сообщения. – 2020. –Т.63. – №7. – С. 111-118.
6. **Амерханова, Г.И.** Полиуретановые композиции, наполненные плазмообработанным базальтовым волокном/ Г.И. Амерханова, Л.А. Зенитова, А.И. Хацринов // Вестник технологического университета. - 2020. - Т.23. - №12. – С.38-42.

7. **Амерханова, Г.И.** Базальтовое волокно - наполнитель полиуретанов/ Г.И. Амерханова, Е.А. Кияненко, Л.А. Зенитова // Вестник технологического университета. - 2020. - Т.23. - №8. – С. 20-24.

8. **Амерханова, Г.И.** Исследование влияния плазмы высокочастотного разряда пониженного давления на свойства базальтовой ленты /Г.И. Амерханова, А.И.Хацринов, Л.А. Зенитова // Вестник технологического университета. - 2018. - Т.21. - №1. – С.34-38.

Материалы конференций:

9. **Амерханова, Г.И.** Composite Materials Based on Plasma Treated Basalt Fibers for Heavy-Duty Concrete Products / Г.И. Амерханова, А.И. Хацринов, Л.А. Зенитова // Международная научно-практическая конференция «Пром- инжиниринг». – Сочи. - 2019. – С.1-9.

10. **Амерханова, Г.И.** Особенности модификации базальтового волокна низкотемпературной плазмы пониженного давления/ Г.И. Амерханова, А.И. Хацринов, Л.А. Зенитова // Кирпичниковские чтения- XV Международная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». – Казань. - 2021. – С.1-8.

11. **Амерханова, Г.И.** Литые полиуретаны, армированные плазмобработанным базальтовым волокном / Г.И. Амерханова, Л.А. Зенитова // II Международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы современной науки». – Саратов. - 2021. – С.30-33.

12. **Амерханова, Г.И.** Исследование прочностных свойств полиуретановых композиционных материалов, наполненных обработанным базальтовым волокном / Г.И. Амерханова, Л.А. Зенитова // Конкурс научных работ «Жить в XXI веке-2021». – Казань. - 2021. – С. 193-194.

13. **Амерханова, Г.И.** Исследование модифицированных базальтовых волокон методом рентгеновской компьютерной томографии / Г.И. Амерханова, Е.А. Кияненко, Л.А. Зенитова // Международный научный форум «Наука и инновации современные концепции». – Москва. - 2022. – С. 134-141.

14. **Амерханова, Г.И.** Базальтовое волокно наполнитель теплоизоляционной пены / Г.И. Амерханова, Е.А. Кияненко, Л.А. Зенитова //Межвузовский международный конгресс «Высшая школа: научные исследования». – Москва. - 2022. – С. 202-206.

15. **Амерханова, Г.И.** Полимерный композит на основе полиуретана, армированный базальтовым волокном / Г.И. Амерханова, Е.А. Кияненко, Л.А. Зенитова // Девятая Всероссийская Каргинская конференция. – Москва. - 2024. – С. 501.