

На правах рукописи

Кадыкова Юлия Александровна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОЗДАНИЯ  
ПОЛИМЕРМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ  
ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ  
БАЗАЛЬТОВЫХ ДИСПЕРСНО-ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ,  
УГЛЕРОДНЫХ И СТЕКЛЯННЫХ ВОЛОКОН**

Специальность 05.17.06 –  
Технология и переработка полимеров и композитов

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Саратов 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Научный консультант:

АРТЕМЕНКО Серафима Ефимовна,

доктор технических наук, профессор,  
Заслуженный деятель науки и техники РФ

Официальные оппоненты:

ЛЫСЕНКО Александр Александрович,  
доктор технических наук, профессор,  
ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна»,  
заведующий кафедрой наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов

ГОРОХОВСКИЙ Александр Владиленович,  
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,  
заведующий кафедрой химии

ТУЖИКОВ Олег Иванович,  
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет», профессор кафедры «Технология высокомолекулярных и волокнистых материалов»,

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет»

Защита состоится «01» ноября 2013 года в 13 час. на заседании диссертационного совета Д 212.242.09 при ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.» по адресу: 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77, корп.1, ауд. 319

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



В.В. Ефанова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Среди современных материалов, наиболее полно отвечающих инновационному этапу развития современной экономики, важное значение имеют полимерматричные композиты конструкционного назначения, в том числе армированные полимерные материалы, применение которых дает существенные преимущества по сравнению с традиционными материалами по технологичности, улучшению их эксплуатационных характеристик, повышению надежности, снижению материалоемкости и стоимости изделий. В настоящее время для повышения перспективности и конкурентоспособности данного класса композиционных материалов на отечественном и международном рынке полимерной продукции большие потенциальные возможности улучшения характеристик композиционных материалов заложены в использовании недорогих и эффективных наполнителей, в число которых, безусловно, входят базальт и волокна на его основе.

Исследования по актуальным вопросам изучения закономерностей создания полимерматричных композитов функционального назначения на основе базальтовых дисперсно-волоконистых наполнителей и углеродных и стеклянных волокон поддержаны грантом Президента РФ молодым российским ученым – кандидатам наук (2006-2007 гг.). Научно-исследовательские работы в данном направлении выполнялись также в рамках тематического плана по заданию Министерства образования и науки РФ (2006-2008 гг., 2010-2013 гг.).

**Целью работы** являлось комплексное решение научных и технологических проблем при разработке композиционных полимерных материалов функционального назначения с реализацией высокоэффективной технологии поликонденсационного способа совмещения компонентов.

### **В задачи исследований входило:**

- теоретическое обоснование и разработка технологических основ поликонденсационного способа совмещения компонентов и установление особенностей процессов синтеза и формирования структуры полимерматричного композита;
- выбор армирующих волокон с учетом их структурных характеристик и адгезионных свойств, а также устойчивости в среде мономеров и к температурно-временным параметрам синтеза и сушки;
- обоснование и разработка технологии получения композиционных материалов на основе термо- и реактопластичных матриц с использованием дисперсно-волоконистых базальтовых наполнителей;
- изучение перспективности применения полимерматричных базальтопластиков в производстве изделий различного функционального назначения.

### **Научная новизна работы** состоит в том, что впервые:

– выявлены физико-химические особенности синтеза полимерных матриц в присутствии исследуемых волоконистых наполнителей при поликонденсационном способе совмещения компонентов: доказано образование фенолформальдегидного олигомера на поверхности и в объеме армирующей системы и каталитическое влияние волокон на кинетику формирования сетчатых структур; выявлены особенности структурообразования композиционного материала в условиях синтеза; установлена взаимосвязь жизнеспособности, физико-химических, физико-механических и электрических свойств композитов с условиями формирования структуры материала в процессах синтеза и сушки;

обнаружено повышение степени конверсии мономеров при синтезе фенолформальдегидной матрицы в присутствии армирующих наполнителей различной природы, подтвержденное снижением содержания свободных групп  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$  после сушки препрега и отсутствием свободного фенола в отвержденной матрице;

– рассчитаны с применением теории объемного заполнения микропор и метода низкотемпературной сорбции азота параметры структуры базальтовых, стеклянных и углеродных нитей. По предельно адсорбируемым объемам и величине пор исследуемые армирующие наполнители образуют ряд углеродные > базальтовые > стеклянные нити. Доказано повышение сорбционной способности углеродной нити в результате ее активации азотной кислотой;

– выявлено влияние структуры и свойств базальтовых нитей разных производителей, отличающихся пористостью, природой замасливателя и прочностными характеристиками, на физико-химические и механические показатели базальтопластиков на их основе;

– доказано инициирующее влияние активированной углеродной нити, проявляющееся: в сокращении продолжительности процесса синтеза, улучшении взаимодействия компонентов и формировании более сшитой структуры фенолформальдегидного олигомера; повышении физико-механических и физико-химических свойств композитов;

– установлено влияние природы наносимых на базальтовые нити аппретирующих составов на свойства базальтопластиков и доказана возможность повышения адгезионного взаимодействия компонентов в композитах и, как следствие, физико-механических свойств базальтопластиков при применении методов СВЧ- и термообработки для удаления олеофобных замасливателей с поверхности нитей;

– подтверждено влияние дисперсного базальтового наполнителя на физико-химические процессы при горении и пиролизе эпоксидного композита, обеспечивающее повышение кислородного индекса, уменьшение времени самостоятельного горения, снижение потерь массы при поджигании на воздухе;

– обнаружен эффект армирования базальтовым микроволокном, доказанный повышением физико-механических свойств полиэтиленовых композиций при наполнении базальтовой ватой.

**Практическая значимость** заключается в том, что:

– разработана технология поликонденсационного способа совмещения компонентов, обеспечивающая создание конструкционных, армированных различными по химической природе нитями, композитов многофункционального назначения;

– выбраны параметры синтеза и сушки, обеспечивающие получение препрегов с необходимой жизнеспособностью и композиционных материалов со свойствами, предъявляемыми к композитам конструкционного назначения;

– разработаны составы и технология фенольных композитов и проведена промышленная апробация в ООО «Норд-Авто» базальтовых препрегов, полученных поликонденсационным способом совмещения компонентов, для изготовления деталей (шестерни), работающих при совокупности различных видов деформации (акт от 08.10.2010 г.). Композиты на основе таких препрегов превосходят по свойствам композиты на основе промышленных фенопластов, армированных стеклянными наполнителями;

– в ЗАО «Троллейбусный завод» проведена наработка опытной партии эпоксидных компаундов, наполненных дисперсным базальтом, для деталей корпуса троллейбуса. Изготовленные изделия имеют бездефектный внешний вид и не требуют подготовки поверхности перед нанесением лакокрасочных покрытий, что существенно снижает трудоемкость данной операции (акт от 02.03.2011 г.);

– в ООО «Тролза-Маркет» проведена наработка опытной партии изделий из полиэтилена (уплотнитель, обойма изоляционная) с применением в качестве наполнителя базальтовой ваты. Готовые изделия удовлетворяют требованиям ОСТ 92-1310-84 (акт от 19.05.2011 г.);

– разработана и внедрена в ООО «Фирма «Бриг» технология переходников для шлангов из полиэтилена и дисперсного базальта, соответствующих требованиям ТУ 6-19-359-87 и обеспечивающих снижение затрат на сырье, что подтверждено экономическими расчетами предприятия (акт от 02.04.2012 г.);

– разработаны конструкция и технология рулонированных материалов на основе полиэтиленовых пленок, армированных базальтовой тканью, с высокими эксплуатационными свойствами и отвечающих требованиям, предъявляемым к кровельным материалам ГОСТ 30547-97.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Физико-химические закономерности формирования структуры и свойств базальто-, стекло- и углепластиков, полученных на основе препрегов, сформированных поликонденсационным способом совмещения компонентов;

2. Особенности структуры и свойств армирующих наполнителей, определяющие физико-химические закономерности, механизм формирования структуры и комплекс свойств полимерматричных композитов на их основе;

3. Технология полимерных композиционных материалов на основе реакто- и термопластичных матриц, наполненных базальтовыми наполнителями различной природы.

4. Механизм и технология модификации базальтопластиков с целью направленного регулирования свойств полимерматричных композитов;

5. Результаты промышленной апробации технологии базальтовых композиционных материалов, полученных на основе препрегов, сформированных поликонденсационным способом совмещения компонентов.

**Достоверность и обоснованность научных положений**, методических и практических рекомендаций, обобщенных результатов и выводов подтверждаются экспериментальными данными, полученными с применением комплекса взаимодополняющих методов исследования: рентгеноструктурного и термогравиметрического анализа, инфракрасной спектроскопии, растровой и сканирующей электронной микроскопии, порометрии, методов определения удельной поверхности, оптической микроскопии, стандартных методов испытаний – физико-механических, химических, технологических свойств, статистической обработкой экспериментальных данных, согласованностью полученных результатов с основными положениями физики и химии.

**Личный вклад автора** заключается в постановке цели и задач исследований, теоретическом и методическом обосновании путей их решения. Выполнение исследований, обобщение результатов, промышленная апробация и внедрение разработанных материалов проводились при непосредственном участии автора. Основные положения диссертационной работы разработаны автором

лично.

**Апробация работы.** Основные положения диссертации представлялись и докладывались на 42 Международных, Всероссийских и региональных конференциях, симпозиумах и семинарах в период с 1998 по 2013 гг.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 80 работ, в том числе 1 монография, 25 публикаций в изданиях, рекомендованных ВАК, 54 статьи в сборниках и материалах конференций, получено 2 патента и поданы 2 заявки на изобретение.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методического раздела, восьми глав с обсуждением экспериментальных данных, выводов, списка использованной литературы и приложений.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В главе 1** проведен литературный обзор современного состояния проблемы использования базальтовых дисперсно-волоконистых систем и углеродных и стеклянных нитей в качестве наполнителей полимерматричных композитов. Проведенный анализ показал, что до настоящего времени не сформулированы научные закономерности использования базальтовых, стеклянных и углеродных нитей в качестве наполнителей полимерматричных композитов на основе препрегов, полученных поликонденсационным способом совмещения компонентов.

**В главе 2** приведены объекты, методы и методики исследований.

Объектами исследования являлись фенол, формальдегид, катализатор NaOH, эпоксидная диановая смола марки ЭД-20, первичный и вторичный полиэтилен высокой плотности, первичный и вторичный полиэтилен низкой плотности, полиэтиленовая пленка, углеродная, стеклянная и базальтовые нити, базальтовая ткань, базальтовая вата, базальт природный, полиэтиленполиамин, опока, различные по природе модификаторы.

**В главе 3** изучены структура и свойства армирующих волокон, влияющие на структурообразование, структуру и свойства полимерматричных композитов (ПМК) на их основе, а также осуществлен выбор полимерной матрицы.

Систематизация имеющихся в литературе данных показала, что в производстве композитов конструкционного назначения используются армированные волокнами терморезистивные олигомеры. Качество композитов существенно зависит не только от свойств компонентов, но и от способа их совмещения, обеспечивающего равномерность всех физических и физико-химических свойств композита, что сложно достигается при использовании в качестве связующего олигомеров. В связи с этим, в работе применялся поликонденсационный способ совмещения компонентов (ПССК), заключающийся в пропитке армирующих нитей мономерами. Для установления общих физико-химических закономерностей при ПССК использованы различные по химической природе нити: углеродная (УН), стеклянная (СН) и базальтовая (БН).

В связи с тем, что свойства композиционных материалов, кроме соотношения исходных компонентов, взаимодействия их на границе раздела и свойств межфазных слоев, в большей мере зависят от свойств армирующих нитей, определены основные их свойства (табл.1). Для всех исследуемых нитей характерны высокие и достаточно близкие свойства.

Таблица 1

## Физико-механические свойства нитей

Характеристики	Вид нити		
	углеродная	базальтовая	стеклянная
Диаметр волокна, мкм	8-10	9-17	12-15
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1750-1780	2800-3000	2500-2600
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	2500-2800	2600-3200	1500-2700
Модуль упругости, ГПа	210-230	100-110	80-90

Установлена высокая термостойкость БН и СН в интервале температур 100-500<sup>0</sup>С, УН в исследуемом интервале температур теряют ~ до 50% массы, но основные потери массы происходят в интервале температур 410-615<sup>0</sup>С. Следовательно, все наполнители способны сохранять свойства при переработке фенолформальдегидных препрегов в изделия методом компрессионного прессования, а также использоваться для производства изделий, работающих при повышенных температурах.

Кроме физико-механических свойств армирующих нитей важное значение имеют параметры структуры, определяющие сорбционное взаимодействие в системе «связующее – наполнитель». Для оценки параметров структуры использован метод, известный под названием «Теория объемного заполнения микропор» (ТОЗМ), позволяющий с достаточно высокой точностью количественно описать эти параметры.

Вычисленные значения предельных величин адсорбции ( $n_i^1$ ), предельно адсорбируемых объемов ( $W_0$ ), характеристической энергии ( $E$ ), полуширины поры ( $X$ ) для всех исследуемых нитей приведены в табл. 2, из которых следует, что большими предельными величинами сорбции обладают УН. По величине пор и предельно адсорбируемым объемам, определяемым при различных температурах, изучаемые нити образуют ряд УН > БН > СН.

Таблица 2

## Параметры пористой структуры УН, СН, БН, рассчитанные по ТОЗМ

Нить	Температура, <sup>0</sup> С	$n_i^1$ , ммоль/г×10 <sup>-3</sup>	$E$ , кДж/моль	$W_0$ , см <sup>3</sup> /г×10 <sup>-3</sup>	$X$ , Å
УН	20	150	11,97	10,7	9,3
	30	156	11,90	16,5	10,7
	40	158	11,89	17,4	10,9
СН	20	70	13,06	7,2	3,2
	30	100	12,82	8,9	3,7
	40	110	12,79	9,2	3,8
БН	20	80	12,79	8,1	3,8
	30	100	12,77	11,3	3,9
	40	110	12,76	11,7	4,0

УН имеют щели, открытые и закрытые поры, то есть поверхность шероховата и пориста (рис.1).

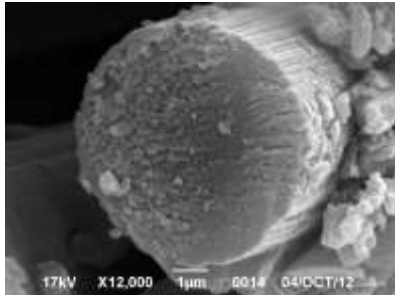


Рис. 1. Поперечный срез углеродной нити

Из данных сканирующей туннельной микроскопии видно (рис. 2 а, б), что поверхность УН имеет характерные наноразмерные продольные полосы, что обеспечивает эффективную ориентацию формирующейся на ее поверхности полимерной пленки.

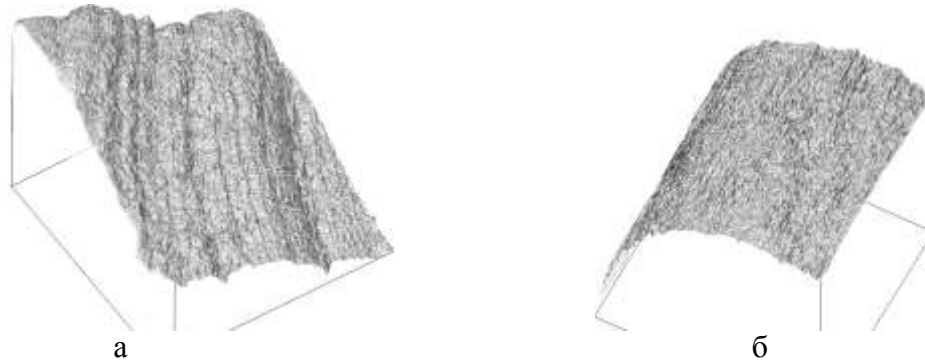


Рис. 2. СТМ – изображение топографии поверхности углеродной нити на воздухе, туннельный ток 1 нА, напряжение смещения 100 мВ: а – размер участка сканирования 300x300 нм; б – размер участка сканирования 12x12 нм

Однако, поверхностная энергия УН мала. Поэтому они плохо смачиваются связующим, имеют слабую адгезию с матрицей. Для повышения адгезии проводили модификацию их поверхности обработкой УН концентрированной азотной кислотой. Активацию проводили при температуре кипения окислителя в течение 1 часа. После окисления нить промывали горячей водой, затем ацетоном и выдерживали в термопечи в воздушной среде 2,5 часа при температуре 100 °С. Наличие на поверхности УН некоторого количества атомов углерода с ненасыщенной валентностью способствует образованию при окислении нитей кислородсодержащих полярных групп (ОН; СО; СООН), способных взаимодействовать с функциональными группами связующих.

Предельный адсорбируемый объем и полуширина пор для активированной углеродной нити выше, чем для исходной (табл. 3). Следовательно, обработка поверхности УН концентрированной азотной кислотой эффективно изменяет структуру нити, обеспечивая лучшее протекание сорбционных процессов.

Таблица 3

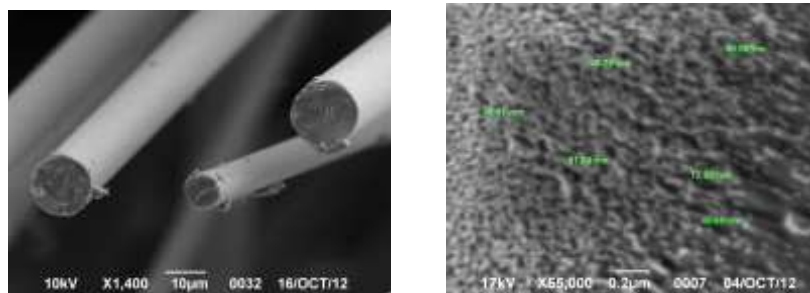
Параметры пористой структуры УН, рассчитанные по ТОЗМ

Поверхность УН	$n_i^1$ , ммоль/г×10 <sup>-3</sup>	$E$ , кДж/моль	$W_0$ , см <sup>3</sup> /г×10 <sup>-3</sup>	$X$ , Å
Необработанная	150	11,97	10,7	9,3
Активированная	182	11,73	19,9	16,3

Как видно из рис.3, БН имеет дефектную шероховатую поверхность, что способствует улучшению адгезионного взаимодействия между наполнителем и связующим.



Рис. 3. Базальтовая нить



При термодинамическом анализе адсорбционных систем использовали метод избыточных величин Гиббса, который позволяет рассчитать основные термодинамические характеристики сорбционных систем в целом. Наиболее сильные изменения энергии Гиббса системы в результате смачивания нитей раствором фенола происходят в начальной области изменения концентраций. Более сильные изменения термодинамических функций наблюдаются при использовании УН.

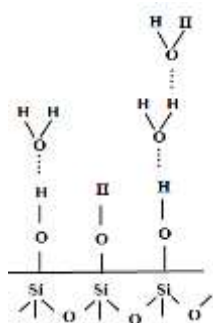
Полученные закономерности сорбционных процессов, протекающих в разных условиях и при использовании разных волокон, коррелируют с физико-механическими свойствами ПМК на основе волокнистых наполнителей (глава 4).

Данные по адсорбции фенола из его разбавленных растворов хорошо согласуются с данными по смачиванию УН, СН и БН смесью мономеров из фенола и формальдегида методом капиллярного поднятия. Для кинетических кривых смачивания характерна высокая скорость поднятия в первые 10-90 секунд от начала эксперимента, с последующим замедлением смачивания до установления равновесия. Полученные более высокие значения капиллярного поднятия для систем с УН могут быть объяснены их большей пористостью, по сравнению с БН и СН, имеющими также близкие значения поверхностной энергии.

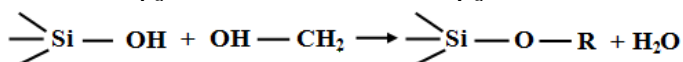
Определение, методом низкотемпературной сорбции азота, удельной поверхности армирующих нитей показало, что по изучаемой характеристике наибольшую удельную поверхность имеют углеродные нити -  $0,435 \text{ м}^2/\text{г}$ , что согласуется с литературными данными, затем базальтовые -  $0,358$  и стеклянные -  $0,318 \text{ м}^2/\text{г}$ . По БН и СН литературные данные по удельной поверхности отсутствуют.

При создании конструкционных материалов в качестве полимерных матриц используются различные термореактивные связующие. В работе проводился синтез фенолформальдегидного олигомера (ФФО), что объясняется низкой стоимостью сырья (фенола и формальдегида), его доступностью, легкостью переработки композиционных материалов, хорошими эксплуатационными свойствами изделий на их основе. Совмещенный способ получения препрегов путем введения волокнистого наполнителя в среду мономеров, на стадии синтеза термореактивного связующего, обеспечивает сокращение числа стадий процесса и снижение его энергоемкости, а также дает возможность полностью исключить из технологии органический растворитель. Введение волокон различной природы с реакционноспособными группами в среду мономеров, на стадии синтеза связующего, облегчает доступ мономеров к этим группам. При этом возможно взаимодействие наполнителя и связующего с формированием особой структуры композиционного материала, обладающей специфическими свойствами.

Поверхность базальтовых и стеклянных нитей схематически может быть изображена следующим образом:



Следует ожидать, что хорошей адгезией к этим нитям обладают полимеры, содержащие гидроксильные, карбоксильные и другие полярные группы. Так, фенолформальдегидные связующие (ФФС) имеют метилольные группы, способные взаимодействовать с функциональными группами нитей по схеме:



В результате выдержки УН, БН и СН в среде мономеров фенола и формальдегида при 90<sup>0</sup>С в течение 90 минут наблюдается отсутствие потерь массы армирующих нитей, а также не изменяются их прочностные характеристики.

Таким образом, выбраны, с учетом устойчивости к среде мономеров (фенола и формальдегида) и к температурно-временным параметрам, виды армирующих волокон и рассчитаны с применением ТОЗМ и метода низкотемпературной сорбции азота параметры их структуры; определены физико-химические и механические свойства используемых БН, СН и УН; доказано повышение сорбционной способности в результате активации УН азотной кислотой.

**В главе 4** выявлены физико-химические особенности поликонденсационного способа совмещения основных компонентов в производстве ПМК на основе УН, БН и СН.

Разработана технологическая схема ПССК, включающая следующие стадии:

- пропитка нитей смесью мономеров;
- синтез резольного ФФО из фенола и формальдегида (при соотношении 1:1,4) в присутствии щелочного катализатора – гидроксида натрия на поверхности нитей при температуре 90±5<sup>0</sup>С и продолжительности синтеза 90±2 минут;
- сушка препрега при температуре 120±5<sup>0</sup>С в течение 30±2 минут.

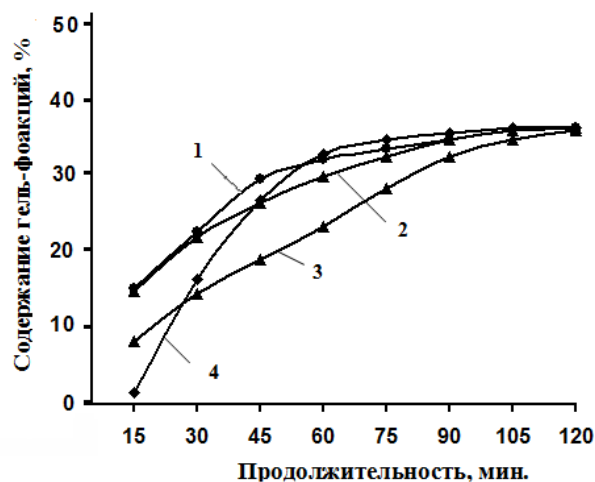
Формование изделий из пресс-материала осуществляется методом прямого прессования при температуре 155±5<sup>0</sup>С, давлении 25±2 МПа, скорости отверждения 3 мин/мм, определенных ранее для ФФС.

Для выбора параметров синтеза и сушки препрегов нить помещали в модельный лабораторный реактор, в который заливали расчетное количество смеси мономеров. Синтез проводили при температуре 90±5<sup>0</sup>С, обеспечивающей достаточно высокую скорость синтеза, а продолжительность варьировали в интервале 60-120 минут.

О превращениях, происходящих при синтезе препрегов, судили по содержанию гель-фракций, отбирая пробы через определенные промежутки времени от начала реакции синтеза. Отмечены как иницирующее влияние нитей всех видов на процесс синтеза ФФО, так и различный характер этого влияния (рис. 4). Исходя из данных по содержанию гель-фракций, продолжительность синтеза не должна превышать 90 минут. Отличия во влиянии различных во-

локон на процесс синтеза можно объяснить различиями в энергии Гиббса. Для стеклянной нити эта характеристика меньше, чем для УН ( $-124 \times 10^6$  Дж/г) и БН ( $-101 \times 10^6$  Дж/г), и составляет  $-86,9 \times 10^6$  Дж/г.

Рис. 4. Влияние времени синтеза на содержание гель-фракций в микропластике, армированном:  
1-УН; 2- БН; 3-СН;  
4- ненаполненный ФФО



О физико-химических процессах, происходящих при синтезе ФФО, судили также по изменению вязкости синтезируемой системы. На примере состава, содержащего УН, показано, что возрастание вязкости реакционной смеси наблюдается уже в первые 15 минут от начала реакции (рис. 5), что свидетельствует об изменении молекулярной массы олигомера в связи с появлением пространственных структур в объеме. Увеличение вязкости и, следовательно, некоторое увеличение скорости реакции синтеза ФФО на начальной стадии процесса можно объяснить упорядочением сорбированных молекул мономеров и олигомеров на поверхности нити и созданием более благоприятных условий для их взаимодействия между собой.

По окончании процесса синтеза олигомера производится сушка – наиболее ответственная технологическая операция, поскольку, являясь термореактивными полимерами, резолы, имеющие реакционноспособные метилольные группы, при нагревании могут переходить в неплавкое нерастворимое состояние. В процессе сушки при температуре  $120 \pm 5^\circ\text{C}$  удаляются летучие продукты: вода, формальдегид, некоторые побочные продукты реакции и часть непрореагировавшего фенола, происходит также и дальнейшая поликонденсация, сопровождающаяся увеличением вязкости олигомера и уменьшением содержания свободного фенола. Продолжительность сушки препрега устанавливали экспериментально, определяя остаточное содержание летучих продуктов в нем через определенные интервалы времени. При этом использовали 2 варианта: 1 - после синтеза препрег выдерживали 12 часов при температуре  $20^\circ\text{C}$ , затем сушили по указанному выше режиму; 2 - сушку проводили сразу после синтеза.

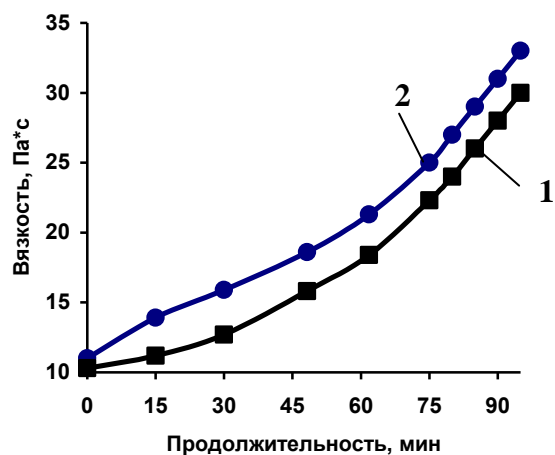


Рис. 5. Влияние УН на скорость реакции поликонденсации:  
1 – ненаполненный состав;  
2- состав с УН

Установлено, что скорость удаления летучих продуктов из препрегов, полученных ПССК и традиционным методом (ТМ), практически одинакова, что свидетельствует об аналогичных степенях завершенности реакций. Необходимое время для проведения сушки сразу по завершении процесса синтеза составляет 30 минут. Технологическое время сушки может быть значительно сокращено за счет применения вакуума или проточного горячего воздуха. Параметры процесса сушки выбраны корректно, если время, в течение которого 1 г олигомера при 150<sup>0</sup>С на полимеризационной плитке переходит в неплавкое и нерастворимое состояние за время > 50 с. Такое время для синтезируемого олигомера составляет 62 с.

По выбранному режиму ПССК были изготовлены препреги, а также препреги были получены ТМ - пропиткой нитей готовым олигомером. Переработка препрегов методом прессования показала, что препреги, полученные ПССК, характеризуются хорошей прессуемостью и меньшей потерей олигомера (6 %), по сравнению с препрегами, полученными ТМ.

После сушки содержание метилольных и гидроксильных групп в препрегах на основе БН и СН значительно меньше, чем в ненаполненном ФФО (табл. 4).

Таблица 4

Содержание в ПМК несвязанных функциональных групп

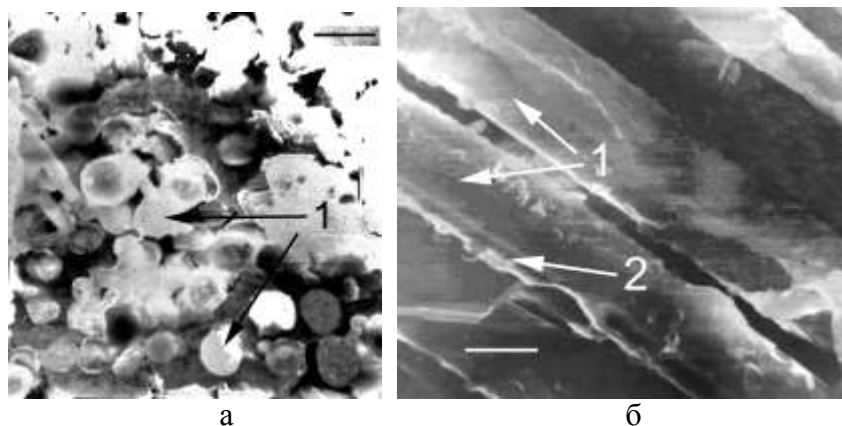
Состав ПМК	Содержание свободных групп после стадии сушки, %		
	CH <sub>2</sub> OH	ОН	CH <sub>2</sub> O
ФФО	7,0	7,2	2,5
БП	4,3	6,4	0,2
СП	4,7	6,8	0,3
УП	3,8	6,0	0,2

При этом содержание несвязанных функциональных групп в препреге с БН, по сравнению с препрегом со СН значительно ниже, это подтверждает более активное взаимодействие БН с функциональными группами ФФО, в том числе за счет активного взаимодействия содержащихся в составе БН металлов 4-й (Ti), 7-й (Mn) и 8-й (Fe) групп Периодической системы Д.И. Менделеева, которые могут образовывать металлоорганические комплексы в структуре полимера.

Разработанная технология представляет альтернативу традиционной технологии, в которой для пропитки применяют олигомеры с молекулярной массой = 400-1000 и более. Макромолекулы олигомеров из-за большого размера не могут проникать в поры неорганических волокон, имеющих небольшую ширину, и поэтому, распределяясь в основном по их поверхности, при отверждении, образуют между нитями полимерные слои толщиной >4 мкм. Происходит неравномерное распределение связующего в объеме материала, что понижает физико-механические свойства ПМК. При поликонденсационном методе толщина полимерного слоя на поверхности волокна составляет <1,0 мкм.

Как показано исследованиями продольных и поперечных срезов модельных образцов, полученных при пропитке БН смесью мономеров с последующим их отверждением, при ПССК наблюдается проникновение мономеров в микро- и макродефекты нитей с заполнением всего объема (рис. 6).

Рис. 6. РЭМ – изображение поперечного (а) и продольного (б) срезов образца базальтопластика (длина маркера на фотографии соответствует 5 мкм). Цифрами обозначены: 1 – базальтовая нить, 2 – участки полимерной пленки



На рис. 7 приведены РЭМ – изображения продольного и поперечного срезов образца стеклопластика (СП). Отмечена большая, чем у базальтопластика (БП), толщина (~1,5-2 мкм) полимерной пленки на поверхности стеклонитей с характерными бугристыми заполнениями неровностей в рельефе поверхности нитей.

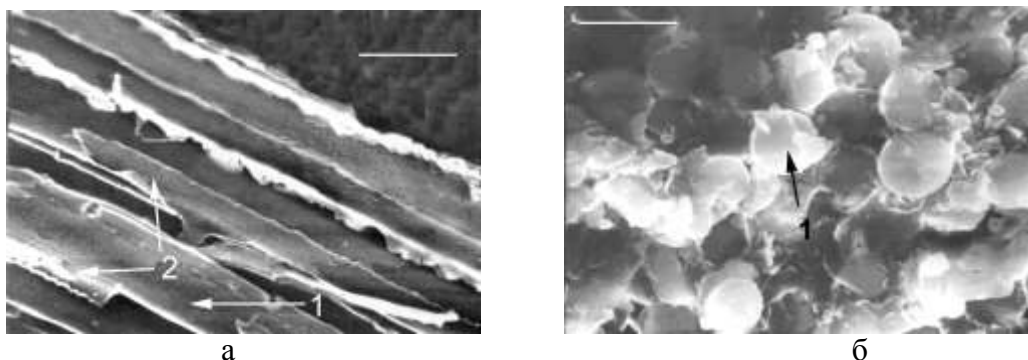


Рис. 7. РЭМ – изображение продольного (а) и поперечного (б) срезов образца стеклопластика (длина маркера на фотографии соответствует 5 мкм). Цифрами обозначены: 1 – стеклянная нить, 2 – участки полимерной пленки

Это объясняется меньшей пористостью, поэтому часть полимера формируется на поверхности нитей с образованием объемного слоя полимера между нитями. В поперечном срезе видны покрытые сплошной полимерной пленкой нити с относительно равномерным их распределением в объеме материала.

Проведены аналогичные исследования для углепластиков (УП) (рис. 8). Видно, что имеет место относительно равномерное распределение нитей в сечении образца материала, а образовавшаяся на поверхности нитей пленка полимера имеет толщину меньше 1 мкм.

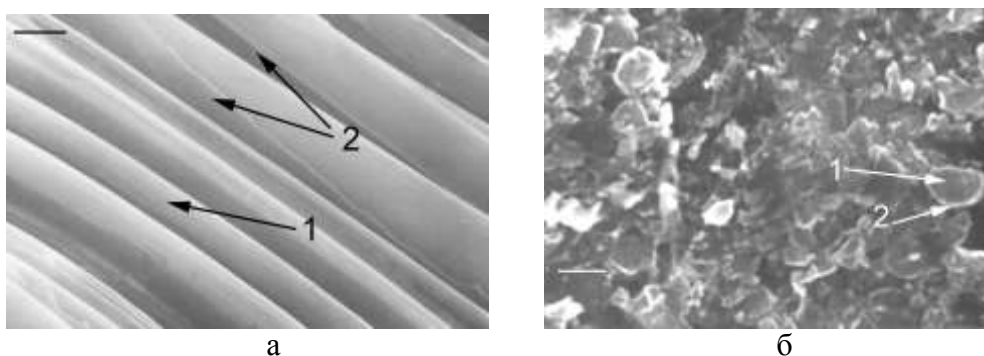


Рис. 8. РЭМ – изображение продольного (а) и поперечного (б) срезов образца углепластика (длина маркера на фотографии соответствует 5 мкм). Цифрами обозначены: 1 – углеродная нить, 2 – участки полимерной пленки

Как видно из рис. 9, связующее располагается в межволоконном пространстве, на поверхности БН и в ее объеме. Структура полимера в объеме и в прилегающих к границе раздела слоев формируется при отверждении под влиянием поверхностных свойств нити. При этом отмечено значительное влияние БН на структурообразование полимерной матрицы. Часть полимерного связующего, расположенного в межволоконном пространстве, имеет под влиянием поверхности нити ориентацию в трансверсальном направлении относительно продольной оси волокна. Структура приповерхностных слоев отвечает за межфазную прочность. На поверхности наполнителя формируется пограничный слой, представляющий собой часть объема матрицы, свойства в котором под влиянием физического и химического взаимодействия с поверхностью наполнителя существенно изменены.

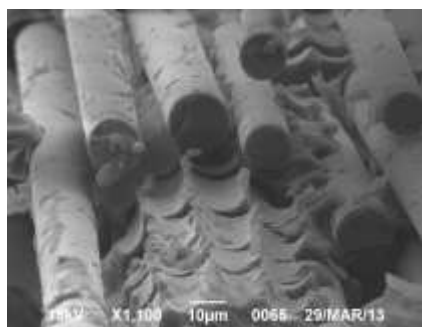
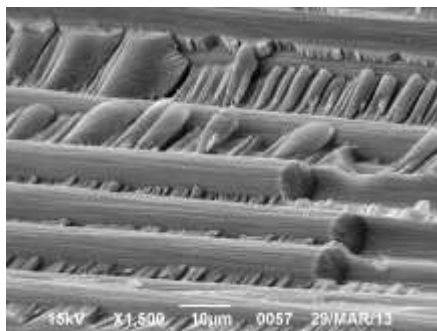


Рис. 9. ПМК на основе базальтовой нити

Связующее на поверхности нити повторяет морфологию волокна и ориентировано вдоль продольной оси (рис. 10).

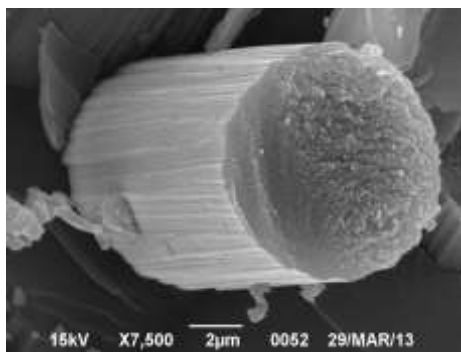


Рис. 10. ПМК на основе базальтовой нити

Структурообразование ФФО на поверхности УН протекает аналогично этому процессу на поверхности базальтовой нити (рис. 11).

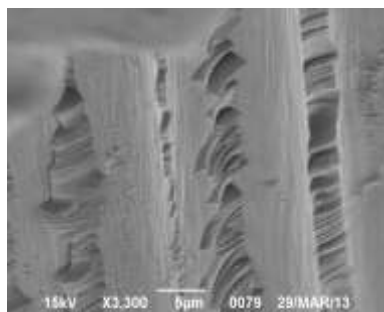
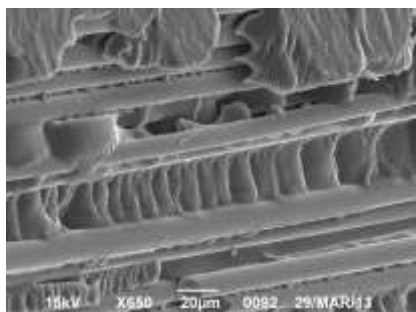


Рис. 11. ПМК на основе углеродной нити

Анализ экспериментальных данных (табл. 5) свидетельствует, что физико-химические и механические свойства ПМК, полученных из препрегов ПССК, значительно превышают аналогичные свойства композитов на основе препрегов, полученных по ТМ. При этом БП по всем изучаемым характеристикам превосходят СП – разрушающее напряжение при изгибе и модуль упругости при изгибе больше на 12 и 60% соответственно.



Физико-механические свойства угле-, стекло- и базальтопластиков на основе препрегов, сформированных ПССК, практически не изменяются после двухчасового кипячения в дистиллированной воде, что свидетельствует о высокой плотности структуры композитов.

Таблица 5

Сравнительные характеристики ПМК на основе препрегов, полученных ПССК и ТМ на основе УН, БН и СН (соотношение волокна и связующего = 50-55 масс.%)

Вид наполнителя (длина 120 мм)	Твердость по Бринеллю, МПа	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Водопоглощение при двухчасовом кипячении, %
БН	475/418	19/15	450/364	45/37	2146/1940	0,24/0,38
СН	400/355	18/14	400/206	28/15	1900/1650	0,25/0,38
УН	632/596	23/14	840/600	56/42	1600/1350	0,39/0,55

Примечание: в числителе - значения ПМК на основе препрегов, полученных ПССК, в знаменателе – ПМК на основе препрегов, полученных ТМ; коэффициент вариации по свойствам составляет ~ 8 %.

Для УП, полученного из препрегов, сформированных ПССК, объемное электрическое сопротивление увеличивается более чем в два раза, по сравнению с УП, полученным из препрегов ТМ.

Методом рентгеноструктурного анализа показано, что степень кристалличности и размер кристаллитов в армирующих нитях композитов, полученных из препрегов, сформированных ПССК, по сравнению с нитями композитов, полученными из препрегов, сформированных ТМ, уменьшаются: например, для БП с 42 до 40% и с 25 до 17,8 нм, для СП с 47 до 34% и с 29,2 до 12,2 нм соответственно. Видимо, это связано с более глубоким проникновением в микроструктуру нитей мономеров, что вызывает уменьшение кристалличности нитей в условиях формирования образцов ( $P = 25$  МПа,  $T = 155^{\circ}\text{C}$ ), однако армирующий эффект нитей сохраняется и обеспечивает повышенный комплекс функциональных характеристик ПМК.

Важным показателем разработанных материалов является высокая устойчивость к горению: показатель воспламеняемости - кислородный индекс для БП, СП и УП составляет более 50% объем. При поджигании на воздухе образцы не поддерживают горения и такие материалы относятся к трудносгораемым. Эти свойства привносятся в структуру ПМК также и фенолформальдегидной матрицей, которая относится к углеродообразующему материалу.

Доказательством формирования более сшитой и плотной структуры в БП, УП и СП на основе препрегов, сформированных ПССК, по сравнению с ПМК на основе препрегов, полученных ТМ, служат результаты термогравиметрического анализа: увеличивается коксовый остаток, существенно меньше потери массы (при  $800^{\circ}\text{C}$  на 15-20%), возрастает энергия активации процесса деструкции. В связи с этим, можно утверждать о более полном химическом и физическом взаимодействии функциональных групп ФФО с наполнителями. Отмечено также, что БП, по сравнению со СП, имеют вдвое меньшие потери массы (при  $600^{\circ}\text{C}$  у СП составляют 33,4%, а у БП – 16%, при  $800^{\circ}\text{C}$  – 33,8 и 21% соответственно). В целом деструкция образцов, сформированных из препрегов, полу-

ченных ПССК, смещается в область более высоких температур по сравнению с ПМК, полученными из препрегов, сформированных ТМ.

Для расширения области применения БП, СП и УП представлялось необходимым изучить их токсичность по основному токсичному продукту - остаточному содержанию фенола. Полученные на основе препрегов, сформированных ПССК, БП, СП и УП в обычных условиях нетоксичны, что весьма перспективно для расширения областей применения. В БП и УП свободный фенол отсутствует; содержание фенола в СП составляет 0,0003 мг/м<sup>3</sup> (ПССК) и 0,0005 мг/м<sup>3</sup> (ТМ), однако, эти значения ниже ПДК фенола (0,003 мг/м<sup>3</sup>).

Сравнительный анализ полученных БП, СП и УП с наиболее часто применяемыми ПМК на основе БН, СН и УН, выпускаемыми в промышленном масштабе, показал, что разработанные БП, СП и УП не уступают, а по разрушающему напряжению и модулю упругости при изгибе значительно превосходят известные аналоги.

Таким образом, при получении ПМК на основе препрегов, сформированных ПССК, происходит сложный комплекс химических и физико-химических взаимодействий в системе «нить – смесь мономеров – полимерная матрица», приводящих к изменению структуры и свойств приповерхностного слоя матрицы. Процесс включает:

- 1) перенос молекул смеси мономеров из объема к поверхности нитей;
- 2) сорбцию молекул поверхностью нитей и диффузию их в объеме нити;
- 3) химическую реакцию активных функциональных групп в объеме и на поверхности нити с -ОН и метилольными группами смеси мономеров. Это процесс, ускоряющийся с повышением температуры;
- 4) формирование полимерной микропленки в объеме и на поверхности нити;
- 5) образование полимерного слоя в межволоконном пространстве.

**В главе 5** разработаны базальтопластики на основе нитей разных производителей.

Для расширения ассортимента армирующих систем проводили исследования с использованием базальтовых нитей разных производителей: БН-У (ЗАО «Беличский завод «Теплозвукоизоляция», Украина, Киевская обл.), БН-Б (ОАО «Ивотстекло», г. Ивот Брянской области), БН-К (ООО «Комбинат волна», г. Красноярск), БН-1 и БН-2 (НИИ «Графит», г. Москва). Анализ свойств показал, что в зависимости от производителя базальтовые нити различаются по физико-механическим характеристикам (табл. 6).

Таблица 6

Физико-механические свойства базальтовых нитей разных производителей

Характеристики	Нить				
	БН-У	БН-Б	БН-К	БН-1	БН-2
Диаметр волокна, мкм	12-15	16-18	17-20	13-15	11-12
Количество элементарных нитей в составе комплексной нити, шт.	175	126	186	101	188
Разрывная нагрузка, Н	130	170	122	98	65

Различия в химическом составе и в структуре нитей могут влиять на адсорбционные характеристики и их смачивание смесью мономеров.

В связи с этим, проводили определение адсорбционных характеристик по ТОЗМ. По величине пор и предельно адсорбируемым объемам изучаемые нити различаются и образуют ряд БН-У > БН-К > БН-Б > БН-1 > БН-2.



Данные по адсорбции фенола из его разбавленных растворов согласуются с данными по смачиванию БН разных производителей смесью мономеров. Из полученных данных (рис. 12) видно, что большей смачиваемостью также обладают БН-У и БН-К.

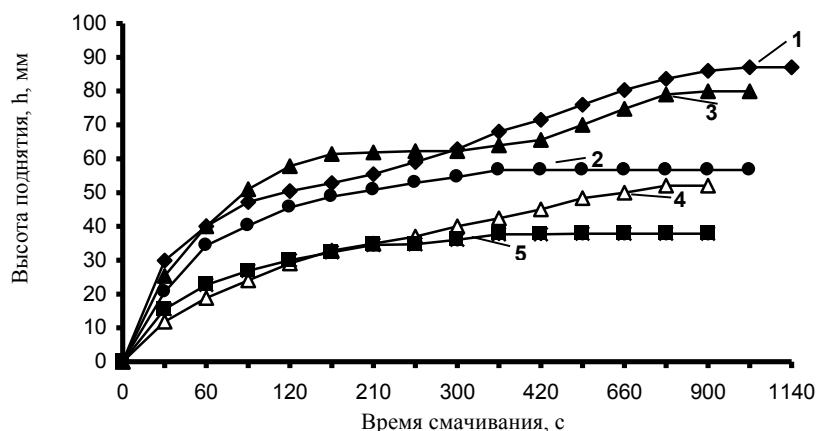


Рис.12. Кинетические кривые смачивания БН разных производителей смесью мономеров: 1 – БН-У; 2 – БН-Б; 3 – БН-К; 4 – БН-1; 5 – БН-2

Такие различия в смачиваемости БН разных производителей объясняются как различием их структуры, так и влиянием природы замасливателя на проникновение смеси мономеров в поры, дефекты и трещины поверхности нити.

Несмотря на различие сырьевых источников базальта, технологий и режимов формования применяемые БН характеризуются близкими ИК-спектрами.

Отмечены различия в поверхностной структуре БН (рис.13). Большая неоднородность поверхности нитей и наличие в структуре крупных частиц неволоконистых включений (корольков), которые как бы заперты в объеме волокнистого носителя, наблюдаются у нитей БН-1 и БН-2.

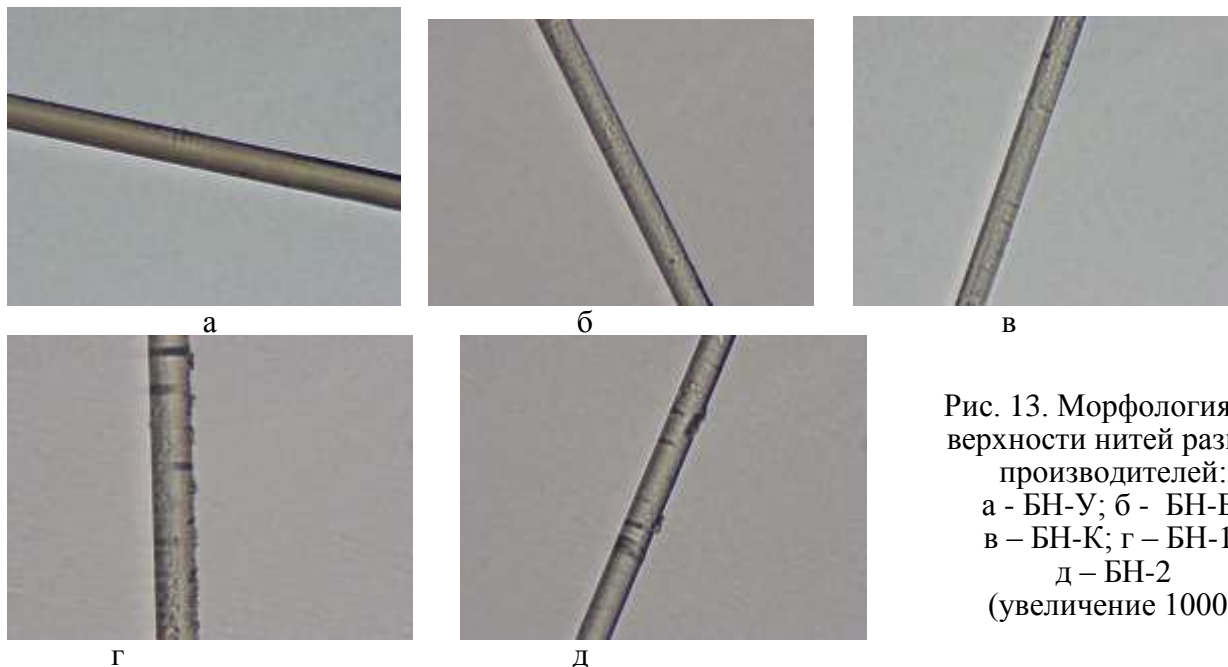


Рис. 13. Морфология поверхности нитей разных производителей:  
а - БН-У; б - БН-Б;  
в – БН-К; г – БН-1;  
д – БН-2  
(увеличение 1000)

Для БП, полученных на основе препрегов, сформированных ПССК, на основе БН-Б, БН-К и БН-У, характерно более равномерное распределение связующего, по сравнению с ПМК на основе БН-1 и БН-2 (рис.14).

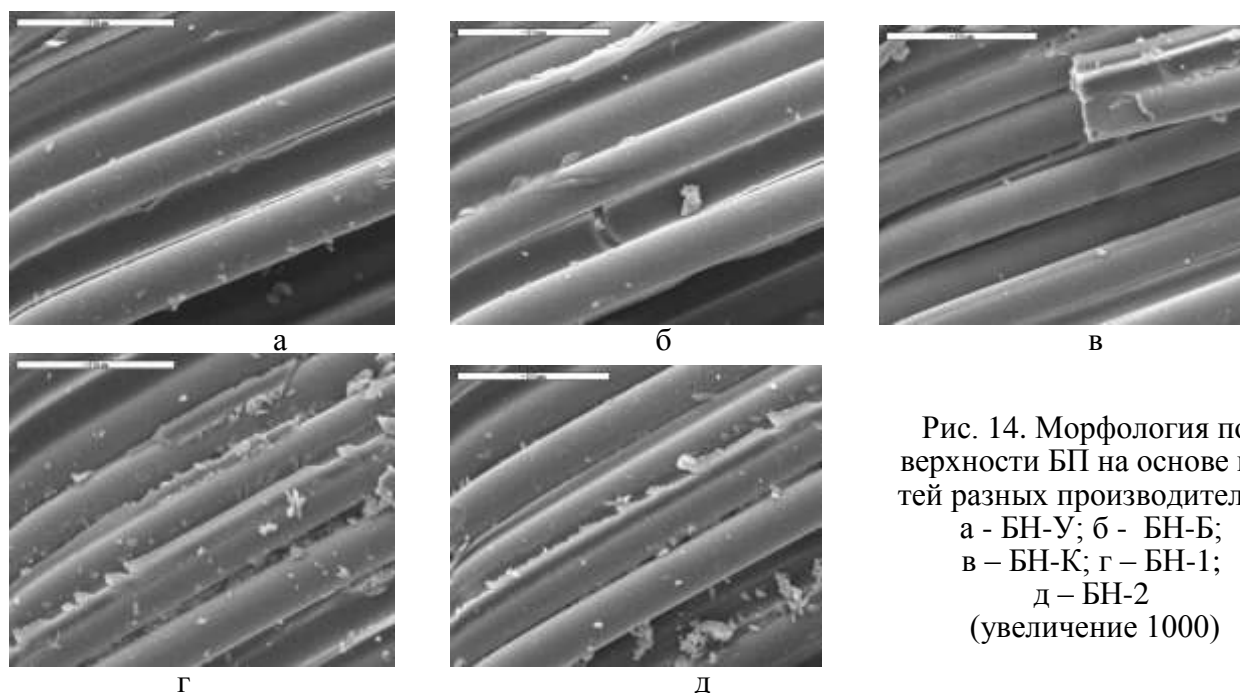


Рис. 14. Морфология поверхности БП на основе нитей разных производителей:  
а - БН-У; б - БН-Б;  
в - БН-К; г - БН-1;  
д - БН-2  
(увеличение 1000)

Отличия в свойствах БН проявляются в физико-химических и механических свойствах фенольных БП. ПМК на основе БН брянского и красноярского производства обладают более высокими физико-химическими и механическими показателями. Это характерно для композитов на основе препрегов, полученных обоими методами – ПССК и ТМ, но весь комплекс свойств БП на основе препрегов, полученных ПССК, значительно превышает аналогичные свойства БП на основе препрегов, полученных ТМ: меньше водопоглощение и выше разрушающее напряжение при сдвиге и изгибе, твердость по Бринеллю. Разработанные БП на основе БН-У, БН-К и БН-Б по всем изученным характеристикам превосходят также СП (табл. 7).

Таблица 7

Сравнительные характеристики БП, армированных БН различных производителей

Вид наполнителя (длина 120 мм)	Твердость по Бринеллю, Нв, МПа	Разрушающее напряжение при изгибе, $\sigma_{из}$ , МПа	Разрушающее напряжение при сдвиге, $\sigma_{сд}$ , МПа	Ударная вязкость, $a_{уд}$ , кДж/м <sup>2</sup>	Плотность, $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Водопоглощение при 2-х часовом кипячении в H <sub>2</sub> O, W, %
БН-У	475/418	450/364	19/15	313/270	2146/1940	0,24/0,38
БН-Б	510/484	640/520	20/16	342/295	1887/1680	0,24/0,35
БН-К	503/440	600/482	14/11	329/280	1717/1575	0,26/0,38
БН-1	203/180	422/340	12/10	190/165	1935/1700	0,33/0,55
БН-2	196/175	192/161	7/6	154/132	1511/1280	0,44/0,70
СН	400/355	400/206	18/14	-	1900/1650	0,24/0,38
УН	632/596	840/600	23/14	-	1600/1350	0,39/0,55

Примечание: в числителе - значения ПМК на основе препрегов, полученных ПССК, в знаменателе – ПМК на основе препрегов, полученных ТМ; коэффициент вариации по свойствам составляет ~ 8 %.

Все виды БН обеспечивают более высокую начальную температуру деформации, увеличивают выход коксового остатка, снижают скорости пиролиза, существенно уменьшают потери массы ПМК.

Исследования хемостойкости БП в 2н HCl и в 2н NaOH в течение 100 часов

экспонирования показали, что прочность БП в кислоте снижается на 20%, а в 2н NaOH - на 30%, что существенно меньше, чем у исходного волокна, имеющего после пребывания в течение 100 часов в 2н HCl и в 2н NaOH снижение прочности до 50 и 40% соответственно.

Таким образом, показана возможность расширения ассортимента БН для получения БП за счет использования нитей разных производителей. Доказана идентичность химического состава нитей разных производителей, но отмечены различия в их структуре и свойствах, что оказывает влияние на физико-химические и механические свойства БП. Подтверждены преимущества БП, изготовленных на основе препрегов, полученных ПССК, в сравнении с ПМК на основе препрегов, полученных ТМ.

**В главе 6** приведены исследования по модификации базальто-, стекло- и углепластиков с применением следующих методов:

*1. Модификация введением активных добавок в БП, УП, СП, сформированных на основе препрегов, полученных ПССК.* В смесь мономеров вводились различные по химической природе органические соединения, имеющие реакционноспособные функциональные группы: олигооксипропиленгликоль (лапрол), капролактамы, отходы поливинилбутиральной пленки.

На примере БП установлено (табл. 8), что свойства модифицированных ПМК превышают аналогичные свойства немодифицированных образцов.

Таблица 8

Сравнительный анализ свойств модифицированных и немодифицированных БП

Модифицирующая добавка	Количество модифицирующей добавки, %	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Твердость по Бринеллю, МПа	Водопоглощение образцов после 2-часового кипячения, %	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>
Лапрол	<b>2</b>	<b>525/450</b>	<b>487/475</b>	<b>0,19/0,24</b>	<b>350/313</b>
	5	520	482	0,20	321
	7,5	513	482	0,23	320
	9	504	480	0,23	317
Капролактамы	2	487	480	0,21	315
	<b>5</b>	<b>514/450</b>	<b>486/475</b>	<b>0,19/0,21</b>	<b>327/313</b>
	7,5	506	481	0,19	324
	9	492	480	0,19	320
Поливинилбутираль	2	490	477	0,22	324
	5	513	476	0,21	327
	<b>7,5</b>	<b>540/450</b>	<b>482/475</b>	<b>0,20/0,24</b>	<b>334/313</b>
	9	520	480	0,22	329
БП по традиционной технологии	-	364	418	0,38	180

Примечание: в числителе – модифицированные, в знаменателе – немодифицированные базальтопластики на основе препрегов, полученных ПССК, коэффициент вариации по свойствам составляет ~ 7%

Наиболее эффективной из исследуемых добавок для БП является лапрол (табл. 8), отмечен большой эффект от введения малых количеств (2%). При этом возрастают разрушающее напряжение при изгибе - на 14%, ударная вязкость - на 11%, водопоглощение снижается на 26%. Для угле- и стеклопластиков эта добавка менее эффективна (табл. 9).

Таблица 9

Физико-химические и механические свойства ПМК, модифицированных лапролом

ПМК	Твердость по Бринеллю, МПа	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Водопоглощение при 2-час. кипячении, %
УП	632/650	23/25	840/870	0,39/0,33
СП	400/419	18/20	400/433	0,25/0,18
БП	475/487	19/26	450/525	0,24/0,19

Примечание: в числителе – значения для немодифицированных ПМК, в знаменателе – для модифицированных, коэффициент вариации по свойствам составляет ~ 7%.

Повышение свойств обусловлено тем, что в присутствии лапрола возрастает текучесть синтезируемых олигомеров, обеспечивается более полное и равномерное их растекание по поверхности нитей, тем самым улучшаются условия взаимодействия функциональных групп.

Данные термогравиметрического анализа модифицированных БП свидетельствуют о том, что в присутствии модифицирующих добавок термостойкость разработанных ПМК практически не изменяется, по сравнению с немодифицированным БП.

Таким образом, в зависимости от эксплуатационных требований можно, с применением модифицирующих добавок, направленно регулировать свойства БП. Общий положительный эффект модификации БП выбранными добавками – расширение спектра областей использования таких материалов.

2. *Активация поверхности армирующих углеродных нитей.* Эффективность активации УН окислительным способом заключается в том, что повышаются сорбционные свойства УН (глава 3). Установлено также повышение активности поверхности УН, что подтверждается увеличением вязкости состава, свидетельствующей об ускорении реакции поликонденсации на ранних стадиях процесса.

Анализ полученных экспериментальных данных (табл. 10,11) свидетельствует, что для прессованных образцов УП, полученных на основе активированной УН, механические, физико-химические и химические свойства превышают аналогичные характеристики образцов УП на основе неактивированной нити. Причем это характерно и для композитов на основе препрегов, полученных ПССК и ТМ, но при использовании препрегов, полученных ПССК, повышение свойств более значительно.

Таблица 10

Прочностные характеристики УП на основе активированной и исходной УН

Способ получения УП	Вид УН	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Твердость по Бринеллю, МПа
Поликонденсационный способ совмещения компонентов	обработанная азотной кислотой	29	890	684
	исходная	23	840	632
Традиционный метод	обработанная азотной кислотой	14	645	627
	исходная	14	600	596

Примечание: коэффициент вариации по свойствам составляет ~ 7%.

Таблица 11

Физико-химические характеристики УП на основе активированной и исходной УН

Способ получения УП	Вид УН	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Кислородный индекс, %	Водопоглощение при двухчасовом кипячении, %
Поликонденсационный способ совмещения компонентов	обработанная азотной кислотой	1622	73	0,28
	исходная	1600	70	0,39
Традиционный метод	обработанная азотной кислотой	1428	66	0,41
	исходная	1350	62	0,55

Примечание: коэффициент вариации по свойствам составляет ~ 7%.

Улучшение условий взаимодействия и структурообразования в системе «активированная УН - полимерное связующее» обеспечивают увеличение механических характеристик. Показатель прочности при межслоевом сдвиге для УП, полученного на основе препрегов, сформированных ПССК, повышается на ~ 26 %, твердость по Бринеллю - на ~ 8 %, разрушающее напряжение при изгибе – на ~ 6% (табл. 10).

Из данных рентгеноструктурного анализа следует, что если для УН в углепластике на основе препрегов, полученных ТМ, активация УН на степени кристалличности практически не сказывается, то для активированных нитей в УП на основе препрегов, полученных ПССК, степень кристалличности несколько уменьшается и имеется тенденция к уменьшению размеров кристаллитов.

Усиление в композиции химического взаимодействия подтверждено значительным снижением содержания свободного фенола и формальдегида в образцах, что является следствием более полного завершения процесса поликонденсации исходных мономеров и более высокой степени сшитости пространственной структуры.

Усиление химического взаимодействия между компонентами подтверждается также данными ТГА (табл. 12). УП на основе активированной УН имеет более высокие (на 30-40<sup>0</sup>С), чем на основе исходной УН, начальные температуры пиролиза.

Таблица 12

Данные термогравиметрического анализа углепластиков

Технология получения препрега	Вид УН	Начальная температура деструкции, <sup>0</sup> С	Выход карбонизованных структур, %масс., при 600 <sup>0</sup> С
Традиционная технология (пропитка нитей готовой смолой)	обработанная азотной кислотой	263	45,8
	исходная	230	43,0
Поликонденсационный метод совмещения компонентов	обработанная азотной кислотой	302	55,3
	исходная	265	51,5

3. *Активация поверхности армирующих базальтовых нитей.* Для удаления замасливателя и активации поверхности БН были использованы физические методы модификации: термообработка, СВЧ-обработка и обработка лазером. Выбор параметров обработки осуществляли по кинетическим кривым смачивания модифицированных нитей смесью мономеров. Лучшей смачиваемостью обладают БН, термообработанные в течение 1 ч при T = 250 <sup>0</sup>С, СВЧ-

обработанные в течение 3 мин при мощности 750 Вт и обработанные лазером в течение 2 с при мощности 350 Вт.

В результате модификации БН указанными методами установлены различия в их влиянии на параметры пористой структуры нитей. Увеличение предельного адсорбируемого объема и полуширины пор при всех видах модификации, в сравнении с исходными нитями, наблюдается для нитей брянского и московского производства. Для БН-У и БН-К используемые методы модификации не вызывают существенных изменений параметров их структуры.

Данные по адсорбции фенола из разбавленных растворов подтверждаются данными по смачиванию модифицированных нитей разных производителей смесью мономеров из фенола и формальдегида (рис. 15).

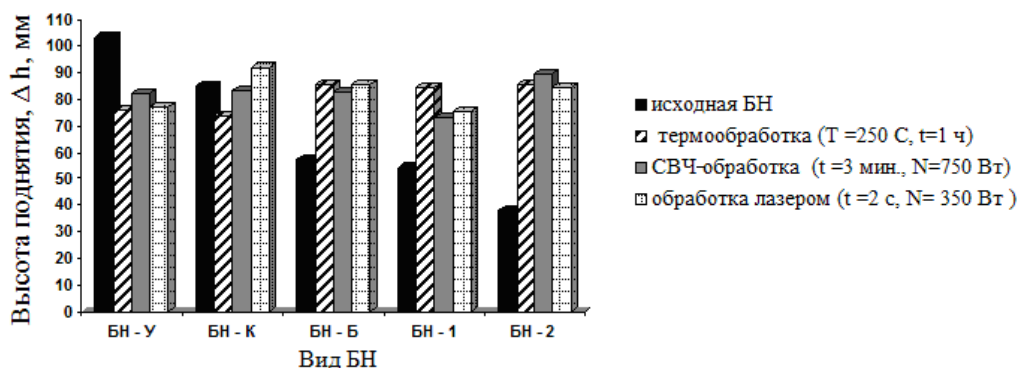


Рис. 15. Изменение смачиваемости БН разных производителей смесью мономеров в зависимости от вида модификации

По полученным данным можно сделать вывод, что для нитей украинского производства ни один из предложенных способов модификаций не эффективен, в то время как для нитей брянского и московского производства почти в равной степени эффективны все применяемые виды обработок, а для нитей красноярского производства эффективна только обработка лазерными лучами. Эти результаты связаны с различием в нанесенных на нити замасливателей. Так, нити БН-У и БН-К обрабатывались «активным» замасливателем, который создавал олеофильную пленку на поверхности нити, а на БН-Б, БН-1 и БН-2 наносился «инертный» замасливатель, придающий олеофобность поверхности. Наличие на поверхности БН олеофобного замасливателя обуславливает снижение физико-химического взаимодействия между БН и смесью мономеров, что приводит к увеличению водопоглощения и ухудшению физико-механических характеристик БП (табл. 13). Анализ полученных данных свидетельствует о том, что физико-химические и механические свойства БП на основе препрегов, полученных ПССК, армированных модифицированными нитями БН-Б, превышают аналогичные свойства БП на основе исходных нитей. Так, для БП, армированных термообработанными и СВЧ-обработанными БН-Б, разрушающее напряжение при сдвиге, характеризующее адгезионное взаимодействие между компонентами, возрастает. Твердость по Бринеллю БП увеличивается на 15-20% при термообработке БН-Б и на 15% при СВЧ-обработке.

Возрастают показатели БП, армированных термообработанными БН-1 и БН-2: увеличиваются твердость по Бринеллю, ударная вязкость, разрушающее напряжение при изгибе и сдвиге.

Повышение физико-химических и механических свойств полученных БП на основе модифицированных нитей свидетельствует о более активном взаимодействии между функциональными группами модифицированных базальтовых

нитей (БН-Б, БН-1 и БН-2) и ФФО. Это достигается за счет удаления замасливателя и активации поверхности нитей представленными методами модификации, благодаря чему увеличивается количество доступных к взаимодействию функциональных групп.

Таблица 13

Физико-химические и механические свойства БП, на основе модифицированных и немодифицированных базальтовых нитей разных производителей

Производитель	Вид модификации БН	Твердость по Бриггеллю, МПа,	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	Водопоглощение при 2-часовом кипячении, %
БН-К	без модификации	503	600	14	329	0,26
	термообработка	500	605	14	330	0,26
	СВЧ-обработка	500	600	14	320	0,25
БН-Б	без модификации	510	640	20	342	0,24
	термообработка	614	683	27	385	0,23
	СВЧ-обработка	586	654	26	360	0,23
БН-У	без модификации	475	450	19	313	0,24
	термообработка	470	453	18	315	0,25
	СВЧ-обработка	470	448	18	313	0,25
БН-1	без модификации	203	422	12	190	0,33
	термообработка	338	518	16	210	0,28
БН-2	без модификации	196	192	7	154	0,44
	термообработка	301	289	12	178	0,35

Примечание: коэффициент вариации по свойствам составляет ~ 7%.

Таким образом, изучение влияния замасливателя на свойства ПМК показало, что физико-химические характеристики БП зависят от состава наносимого на нить замасливателя (олеофильный или олеофобный), что следует учитывать для формирования БП с требуемыми свойствами. Так, на БН на предприятиях Украины и Красноярска наносится олеофильный замасливатель, не оказывающий отрицательного влияния на взаимодействие БН – ФФО. Это позволяет не включать в технологический процесс дополнительную стадию по удалению замасливателя перед пропиткой нитей исходной смесью мономеров.

#### 4. Гибридные армирующие волокнистые системы.

##### Гибридизация базальтовой или стеклянной нити с углеродной.

Одним из путей направленного регулирования свойств ПМК является использование гибридных волокнистых наполнителей. Перспективно сочетание БН или СН с УН, что может придать материалу специфические свойства, например, электропроводность. Однако особенности свойств таких ПМК до конца не выяснены. В связи с этим, исследовано влияние содержания УН в ПМК с БН или СН на физико-химические и механические свойства.

Из данных табл. 14,15 видно, что применение гибридных наполнителей позволяет формировать ПМК с необходимым комплексом свойств в соответствии с их функциональным назначением за счет варьирования соотношения УН : БН(СН). В пользу гибридных наполнителей свидетельствует и то, что стоимость ПМК резко сокращается, по сравнению с углепластиковыми, а физико-механические характеристики возрастают по сравнению с БП и СП, приближаясь к более прочному УП. Следует отметить, что гибридизация УН со стеклянной нитью менее эффективна, чем с БН.

Таблица 14

## Сравнительные характеристики гибридных ПМК на основе БН и УН

Состав наполнителя, %	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Твердость по Бринеллю, МПа	Водопоглощение при двухчасовом кипячении, %
100БН	450	475	0,24
60УН + 40БН	620	550	0,25
70УН + 30БН	675	570	0,27
80УН + 20БН	724	590	0,30
90УН + 10БН	794	610	0,33
100УН	840	632	0,39

Примечание: коэффициент вариации по свойствам составляет ~ 7%.

Таблица 15

## Сравнительные характеристики гибридных ПМК на основе СН и УН

Состав наполнителя, %	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Твердость по Бринеллю, МПа	Водопоглощение при двухчасовом кипячении, %
100СН	400	400	0,25
60УН + 40СН	524	447	0,29
70УН + 30СН	573	469	0,31
80УН + 20СН	608	492	0,32
90УН + 10СН	675	563	0,35
100УН	840	632	0,39

Примечание: коэффициент вариации по свойствам составляет ~ 7%.

Характер зависимости удельного поверхностного электрического сопротивления ( $\rho_s$ ) ПМК от содержания УН в поверхностном слое (рис.16) можно объяснить с позиций теории о механизме цепочечной проводимости, согласно которой электрическая проводимость обеспечивается при достаточно большом числе контактов между электропроводящими элементами, в частности волокнами.

Так, даже в составах, содержащих небольшое количество (от 0,5 до 6%) УН, существенно снижается  $\rho_s$  (рис.16). Это свидетельствует о возможности регулирования электрической проводимости ПМК путем изменения содержания нитей в композиции (количества проводящих цепей).

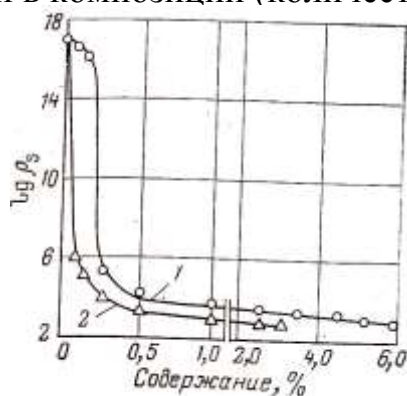


Рис.16. Зависимость удельного поверхностного электрического сопротивления ПМК от содержания в поверхностном слое углеродной нити, %: 1 - УН в сочетании с БН; 2 - УН в сочетании со СН,  $\rho_s$  - в Ом

### Модификация базальтопластиков методом гибридизации базальтовых нитей с неорганическим наполнителем.

Саратовский регион в данное время располагает достаточно богатыми источниками опоки, белой глины и др., которые применяются для изготовления керамических композиционных материалов. В работе исследована эффективность применения региональных пород – опоки Вольского месторождения в качестве наполнителя, который характеризуется повышенным содержанием  $\text{SiO}_2$



–76% (базальт содержит  $\text{SiO}_2$ –55%) и имеет следующий состав:  $\text{SiO}_2$ –76%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –5,7%,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ –2,5%,  $\text{CaO}$ –0,6%,  $\text{MgO}$ –0,9%.

Гибридизация БП, на основе нитей БН-К, осуществлялась добавлением в композицию опоки с разным соотношением компонентов (БН : ФФО : опока). В результате исследований выявлено, что при модификации БП опоками все физико-механические свойства снижаются. Вместе с тем составы с соотношениями компонентов БН : ФФО : опока 35 : 50 : 15 и 50 : 40 : 10 имеют достаточно высокие физико-механические свойства (табл. 16).

Таблица 16

Физико-механические свойства БП, модифицированных опокой, вводимой в композицию при разных соотношениях компонентов

БН : ФФО : опока, %	Твердость по Бригеллю, МПа	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>
50 : 50	503	600	329
40 : 50 : 10	234	290	200
35 : 50 : 15	309	380	210
30 : 50 : 20	263	182	–
50 : 40 : 10	394	336	153
50 : 35 : 15	288	181	99
50 : 30 : 20	352	143	60
СП <sub>град.</sub>	355	206	–

Примечание: коэффициент вариации по свойствам составляет ~ 7%.

Разработанные базальтопластики исследовались методом термогравиметрического анализа, который показал, что термостойкость модифицированных образцов не изменилась, в сравнении с БП, не содержащими опоки.

Таким образом, целесообразно ввести в практику гибридизацию УН с БН для производства менее ответственных изделий, в которых выгодно сочетаются структура, свойства и стоимость гибридных ПМК.

**В главе 7** выявлено влияние направления армирования на свойства БП. В случае изготовления изделий, работающих в условиях, когда нагрузка распределяется не только в одном направлении, нельзя применять композиты с однонаправленным расположением наполнителя, так как для таких материалов характерна низкая трансверсальная прочность. Меняя схему армирования и расположение волокон, можно обеспечить необходимые показатели физико-механических свойств.

В работе использовались препреги, полученные ПССК, с длиной резки  $5 \pm 1$  мм. Благодаря более высокой активности БН к физико-химическому взаимодействию с полимерным связующим формируется структура, придающая БП значительно более высокие характеристики, по сравнению со стеклопластиковыми на основе пресс-материалов типа АГ-4, полученных по традиционной технологии, применяющихся для изготовления различных изделий. Как видно из табл.17, по всем физико-химическим и механическим свойствам БП с неориентированным расположением наполнителя по большинству показателей превосходят СП на основе пресс-материала АГ-4С и АГ-4В. Особенно существенно выше у БП ударная вязкость и теплостойкость по Мартенсу. Следует учесть, что содержание наполнителя в БП ~ вдвое меньше, чем в СП (табл. 17), а также то, что ФФС в СП модифицировано.

Сравнительные характеристики базальто- и стеклопластиков  
(нарезка препрега -3-5 мм)

Наименование показателя	ПКМ на основе		
	базальтового препрега	АГ-4С	АГ-4В
Массовая доля влаги и летучих веществ, %	2-5	2-5	2,5-5,5
Массовая доля связующего, %	45-55	28-32	36-40
Изгибающее напряжение при разрушении, МПа	468	465	168
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	313	255	69
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа			
-в продольном направлении	273	255	-
-в трансверсальном направлении	94	80	-
Водопоглощение, %	0,2	0,2	0,2
Теплостойкость по Мартенсу, °С не менее	320	280	280
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	2140	1700-1900	1700-1900

Из разработанного пресс-материала были отпрессованы шестерёнки, работающие в электромеханическом аппарате мощностью 2 кВт (рис.17).



Рис.17. Шестерёнка, изготовленная из БП

Шестеренки с 48 мелкими зубьями, расположенными под углом 30°, имеют диаметр 74 мм. Изготовление такой конструкции показало, что отрезки БН формируют однонаправленную структуру в зубьях шестеренки, что повышает устойчивость к удару. В результате в зацеплении зубьев шестеренки с зубьями рабочей (ведущей) шестеренки на машине МШУ-2-230 при нагружении ее моментом на выходном валу  $\approx 3,0$  Н.м отмечается достаточная работоспособность (акт о наработке опытной партии в ООО «Норд-Авто»).

Результаты переработки пресс-композиции в изделия сложной конфигурации с достаточно высокими механическими характеристиками доказали широкую возможность и эффективность применения БП в различных отраслях промышленности.

Таким образом, можно сделать вывод о перспективности и целесообразности использования разработанных БП.

**Глава 8** посвящена разработке базальтопластиков на основе базальтовой ваты.

По ряду существующих для стройматериалов параметров – термической и химической стойкости, стабильности состава – минеральная вата, полученная из природных базальтов, превосходит аналогичные волокнистые материалы, сформованные из отходов металлургических производств и сырья стекольных производств.

Базальтовая вата (БВ) широко используется в качестве теплоизоляционного материала в азотно-кислородных установках, атомных станциях и в других ответственных производствах. После истечения установленного срока эксплуа-

тации БВ в значительных количествах вывозится на свалку. Нами исследованы возможность и перспективность использования такой ваты в качестве армирующей системы в БП. Для сравнения проводились исследования с исходной БВ.

В исследованиях использовалась БВ производства Ивотского стекольного завода Брянской области, выпускаемая по ТУ 21-23-247-88, а также вата этого же производства, использованная в качестве теплоизоляционного материала в течение 5 лет на азотно-кислородной станции ООО «Саратоворгсинтез».

Качественный анализ базальтовой ваты показал наличие в составе: Si, Na, Al, Fe, Mg, Mn, Cu, Ca, Ti, Co, Cr, Zn, Sb, F, а также редких элементов: Ga, Rh, Hg, Sc.

Количественным анализом в БВ выявлено содержание следующих основных элементов, % масс.:  $\text{SiO}_2$  - 55,06;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 27,08;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 3,10;  $\text{CaO}$  - 4,95;  $\text{MgO}$  - 4,16; прочие - 4,86.

Следует отметить, что химический состав, определенный методом инфракрасной спектроскопии, бывшей в эксплуатации БВ аналогичен составу исходной ваты.

Подготовка БВ заключалась в измельчении ее на шаровой мельнице. Исследуемый наполнитель неоднороден и имеет толщину волокон 1-3 мкм и длину 8-200 мкм (рис.18).

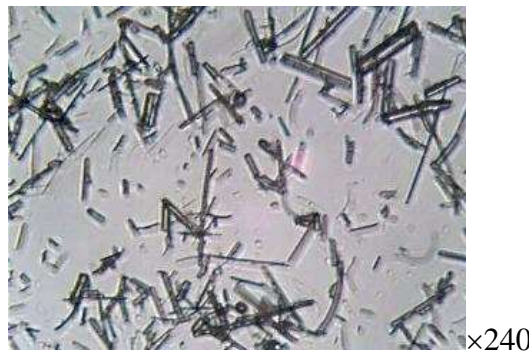


Рис. 18. Данные оптической микроскопии измельченной базальтовой ваты

Определение площади удельной поверхности и пористости частиц измельченной базальтовой ваты показало, что частицы измельченной ваты размером около 140 мкм имеют удельную поверхность  $1,6 \text{ м}^2/\text{г}$ , а частицы размером около 50 мкм -  $2,7 \text{ м}^2/\text{г}$ . С уменьшением размера частиц наполнителя возрастает как объем пор с  $0,004$  до  $0,005 \text{ см}^3/\text{г}$ , так и площадь поверхности пор с  $0,78$  до  $1,79 \text{ м}^2/\text{г}$ .

При получении базальтопластиков на основе БВ и ФФС также использовались препреги, полученные ПССК. Изучение влияния на свойства БП соотношения базальтовая вата : фенолформальдегидная матрица показало, что увеличение содержания полимерного связующего более 50% приводит к снижению всех физико-механических характеристик. Поэтому дальнейшие исследования проводились при соотношении базальтовая вата : фенолформальдегидная матрица - 50 : 50. Установлено сохранение свойств БВ в процессе эксплуатации, т.к. БП на основе бывшей в эксплуатации и исходной БВ имеют практически одинаковые физико-механические свойства (табл. 18).

**Физико-механические свойства базальтопластиков на основе исходной и бывшей в эксплуатации базальтовой ваты**

Базальтовая вата	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	Твердость по Бринеллю, МПа	Водопоглощение при двухчасовом кипячении, %
Исходная	11	118	20	142	3
Бывшая в эксплуатации	11	117	20	138	4

Примечание: соотношение базальтовая вата : связующее – 50:50%; коэффициент вариации по свойствам составляет ~ 7%.

Исследована возможность использования базальтовой ваты в качестве наполнителя полиэтилена. С целью выбора оптимальных составов композиций на основе полиэтилена (ПЭ) разработана математическая модель с использованием полного факторного эксперимента и применением градиентного метода оптимизации. Анализ полученных регрессионных уравнений показал, что оптимальными являются композиции, содержащие 40 масс.ч. БВ.

Метод переработки композиций определяли по показателю текучести расплава. Значения показателя текучести композиции с БВ, как с первичным, так и с вторичным ПЭ, составляют от 4,8 до 18 г/10 мин, что обеспечивает их переработку в изделия методом литья под давлением.

При анализе физико-механических свойств разработанных композиций (табл. 19) отмечен эффект армирования базальтовым микроволокном, что проявляется в увеличении значений изгибающего напряжения, ударной вязкости и твердости по Бринеллю при введении в полиэтилен отходов БВ, причем это характерно как для первичного, так и для вторичного полиэтилена низкого давления (ПЭНД) и полиэтилена высокого давления (ПЭВД).

Таблица 19

**Сравнительная характеристика физико-механических свойств разработанных ПМК**

Состав композиции, масс.ч., на 100 масс.ч. ПЭ	Изгибающее напряжение, МПа	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Относительное разрывное удлинение, %	Ударная вязкость*, кДж/м <sup>2</sup>	Твердость по Бринеллю, МПа	Водопоглощение за 24 часа, %
ПЭНД	17/14	28/24	167/150	3,3/2,6	60/49	0,005/0,008
ПЭНД+40БВ	22/19	13/9	94/83	10,2/8,5	78/67	0,004/0,007
ПЭВД	15/12	20/17	148/134	не разрушаются / 2,0	25/20	0,02/0,03
ПЭВД+40БВ	20/18	10/7	78/70	7,9/6,7	37/32	0,01/0,02

Примечания: в числителе – значения для первичного ПЭ; в знаменателе – для вторичного ПЭ; коэффициент вариации по свойствам составляет 8 %; \* - образцы испытаны с надрезом.

По физико-механическим свойствам разработанные композиты могут быть использованы для различной номенклатуры изделий (обойма изоляционная, колпачок, корпус для щелочного аккумулятора и др.), выпускаемых в ЗАО «Тролза» из ПЭВД и ПЭНД (акт о наработке опытной партии и экономические расчеты, проведенные на предприятии).

Исследование разработанных материалов на огнестойкость методом поджигания на воздухе показало, что потери массы ПМК уменьшаются практически вдвое, а кислородный индекс повышается с 19 до 27 % об. и материал переходит в класс трудносгораемых.

По данным термогравиметрического анализа, термостойкость наполненного ПЭ сохраняется на уровне исходного, а теплостойкость по Вика возрастает на 16°C для ПЭНД и на 23°C для ПЭВД.

Оценка соответствия разработанных композиций требованиям ОСТ 92-1310-84 и конструкторской документации показала, что композиты на основе полиэтилена и БВ соответствуют требованиям нормативных документов.

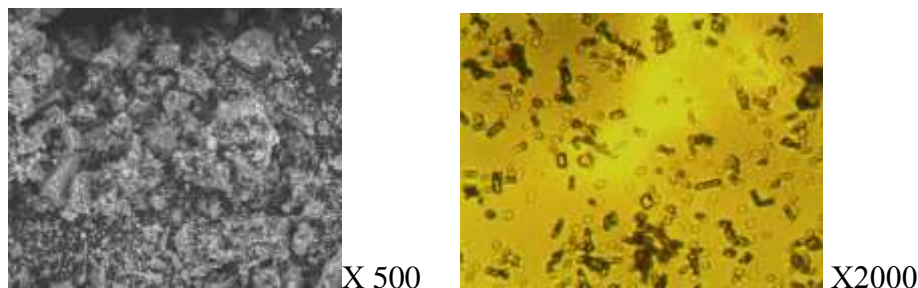
Обобщая результаты исследований, можно заключить, что базальтовая вата, отработавшая эксплуатационный период как теплоизоляция, может быть использована для армирования фенопластов и полиэтилена при изготовлении изделий широкого спектра назначения. Это позволит резко снизить стоимость ПКМ, т.к. в настоящее время базальтовая вата не используется и вывозится на свалку.

**В главе 9** разработаны ПКМ на основе полимерных матриц, наполненных дисперсным базальтом.

В работе в качестве наполнителя использовался дисперсный минеральный наполнитель – базальт, полученный измельчением природного базальта на шаровой мельнице. Данная вулканическая порода обладает повышенной прочностью и высокой плотностью, а также высокими химическими свойствами, огнестойкостью, прочностью, долговечностью, звуко- и теплоизоляционными свойствами.

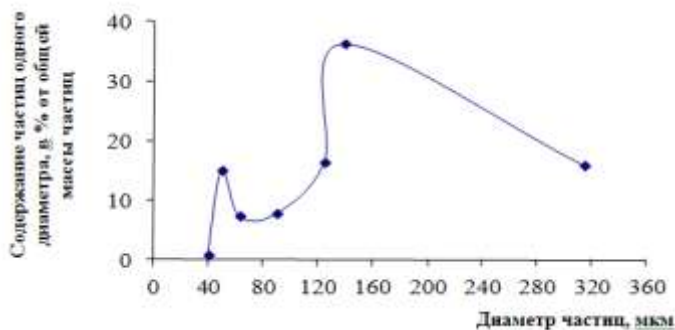
Для базальта характерны как частицы неправильной формы, так и волокнистой, а также отмечена агломерация частиц, что связано с высокой активностью их поверхности (рис. 19).

Рис.19. Оптическая микроскопия базальта с размером частиц  $\leq 140$  мкм



Исследуемый наполнитель полидисперсен (рис. 20). Преобладающей фракцией (~35%) являются частицы с диаметром  $\leq 140$  мкм. При этом порядка 15 % приходится на долю фракций  $\leq 125$  мкм и  $\leq 315$  мкм.

Рис.20. Распределение частиц базальта по размерам



Удельная поверхность частиц измельченного базальта от степени измельчения существенно не зависит (табл. 20).

Площадь удельной поверхности частиц базальтового наполнителя, определенная многоточечным методом БЭТ

Наполнитель	Удельная поверхность частиц, м <sup>2</sup> /г	Коэффициент корреляции определения удельной поверхности
Базальт с размером частиц 50-140 мкм	8,82	0,999
Базальт с размером частиц менее 50 мкм	9,18	0,999

Площадь поверхности пор дисперсного базальта высокая и составляет свыше 5 см<sup>2</sup>/г, а объем пор достигает 0,016 см<sup>3</sup>/г. Оба эти показателя лишь незначительно увеличиваются с увеличением диаметра пор. Анализ дифференциальных кривых зависимости площади поверхности пор показывает наличие в составе базальта в основном микро- и мезопор с площадью поверхности от 0,2 до 0,45 см<sup>2</sup>/г.

При получении ПМК на основе ПЭВД и ПЭНД изменяли содержание базальта от 30 до 50 масс.ч. Отмечено, что с повышением содержания базальта текучесть композиций уменьшается, по сравнению с ненаполненной системой, однако полученные композиции можно перерабатывать методом литья под давлением.

Анализ уравнений регрессии, полученных при разработке математической модели с использованием метода полного факторного эксперимента и градиентного метода оптимизации, показал, что оптимальной является композиция, содержащая 40 масс. ч. базальта с размером частиц ≤140 мкм, для которой обеспечивается повышение основных физико-механических свойств композита (табл. 21).

Таблица 21

Сравнительная характеристика свойств разработанных ПМК

Состав композиции, масс.ч., на 100 масс.ч. ПЭ	Изгибающее напряжение, МПа	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Ударная вязкость* кДж/м <sup>2</sup>	Твердость по Бринеллю, МПа	Водопоглощение за 24 часа, %
ПЭНД	17	28	3,3	60	0,005
ПЭНД+30 базальта	24	14	10,7	78	0,005
ПЭНД+40 базальта	28	14	13,2	82	0,004
ПЭНД+50 базальта	25	13	12,9	84	0,004
ПЭВД	15	20	не разрушается	25	0,02
ПЭВД+30 базальта	19	11	7,4	39	0,01
ПЭВД+40 базальта	24	9	8,2	42	0,01
ПЭВД+50 базальта	23	8	7,9	44	0,008

Примечания: \*- образцы испытаны с надрезом; коэффициент вариации по свойствам составляет 7 %.

При введении в ПЭНД и ПЭВД 40 масс.ч. базальта снижается также воспламеняемость, т.к. кислородный индекс возрастает с 19 до 25 и 24 % об. соответственно. Наполнение ПЭ базальтом снижает время самостоятельного горения более чем в два раза, по сравнению с ненаполненным ПЭ, а также уменьшаются потери массы при поджигании на воздухе. Все показатели горючести изменяются аддитивно содержанию базальта, являющегося негорючим материалом.

С целью повышения степени наполнения и улучшения комплекса свойств базальтопластика рассмотрено влияние модифицирующей добавки

$\beta$ -аминопропилтриэтоксисилана (АГМ-9) и пластификатора три- $\beta$ -хлорэтилфосфата (ТХЭФ), нанесенных на наполнитель, на реологические и физико-механические свойства. По показателю текучести предлагаемые композиции можно перерабатывать методом литья под давлением. Введение АГМ-9 повышает физико-механические свойства, по сравнению с немодифицированной композицией (табл. 22). В большей мере на комплекс свойств оказывает влияние введение пластификатора – ТХЭФ: изгибающее напряжение повышается на 32%, ударная вязкость – на 48 % и твердость по Бринеллю – на 18 % по сравнению с немодифицированными БП.

Таблица 22

Сравнительная характеристика свойств модифицированных ПМК

Состав композиции, масс.ч., на 100 масс.ч. ПЭ	Изгибающее напряжение, МПа	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Ударная вязкость*, кДж/м <sup>2</sup>	Твердость по Бринеллю, МПа
ПЭНД	17	28	3,3	60
ПЭНД+40 базальта	28	14	13,2	82
ПЭНД+40 базальта**	32	16	16,8	85
ПЭНД+50 базальта**	34	16	17,9	94
ПЭНД+40 базальта***	37	21	19,6	97

Примечания: коэффициент вариации по свойствам составляет 8 %; \*- образцы испытаны с надрезом; \*\* - базальт, модифицированный АГМ-9; \*\*\*- базальт, модифицированный ТХЭФ.

Сравнение характеристик разработанных материалов на основе ПЭНД с аналогами показывает, что ПЭ, наполненный дисперсным базальтом, по всем физико-химическим и механическим свойствам не уступает аналогам.

В ООО «Фирма «Бриг» осуществлялась апробация технологии получения изделий из дисперсно-наполненного полиэтилена. Изготовленные изделия с использованием в качестве наполнителя базальта соответствуют требованиям нормативных документов на данные виды изделий (Справка о внедрении). Экономические расчеты, подтвержденные предприятием, доказывают эффективность применения дисперсного минерального наполнителя (базальта) для наполнения полиэтилена, вследствие снижения затрат на сырье.

Для изготовления изделий из ПКМ на основе термопластичного связующего – полиэтилена и дисперсных наполнителей определены параметры технологического процесса и разработана технологическая схема изготовления деталей функционального назначения.

Вторым направлением использования базальта в качестве наполнителя являлась разработка составов базальтопластиков на основе эпоксидных матриц. Эпоксидные материалы перспективны для использования в качестве пропиточных и заливочных компаундов, клеев, удовлетворяющих соответствующим требованиям таких отраслей промышленности как строительная, приборостроительная, автомобилестроение, электротехническая и др. Вместе с тем, многими отраслями промышленности предъявляется заданный уровень требований к материалам по пожарной безопасности, а эпоксидные смолы характеризуются высокими потерями массы при горении (78%) и низким значением показателя воспламеняемости - кислородным индексом (19-22% объем.). Однако при пиролизе эпоксидных смол в результате разрыва связей, сопровождающихся реакциями дегидрирования, сшивания, перегруппировки и образования конденсированных ароматических структур, образуется нелетучий карбонизированный слой с теплоизолирующими свойствами.



Кроме того, эпоксидные смолы и материалы на их основе хрупки. Поэтому разработка методов направленного регулирования свойств эпоксидных материалов путем модификации пластификаторами, антипиренами и введением наполнителей приобретает особую значимость и актуальность.

В качестве антипирена для коксующихся полимеров, к которым относятся и эпоксидные связующие, эффективнее использовать фосфорсодержащие соединения. В связи с этим, в исследованиях применялся вводимый в количестве 30 масс.ч. три - ( $\beta$ - хлорэтилфосфат) (ТХЭФ), эффективность которого как антипирена и пластификатора в производстве эпоксидных материалов уже доказана.

Исследование влияния количества вводимого наполнителя с размером частиц  $\leq 140$  мкм на процесс отверждения проводили также по кинетическим кривым, снятым при температуре окружающей среды  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . Введение базальта снижает тепловыделения при формировании сшитых структур и с увеличением содержания базальта наблюдается дальнейшее снижение температуры отверждения состава (табл. 23).

Таблица 23

Кинетика отверждения эпоксидных композиций

Состав композиции, масс.ч., на 70 масс.ч. ЭД-20, отвержденной 15 масс.ч. ПЭПА	Время гелеобразования, $\tau_{\text{гел}}$ , мин	Время отверждения, $\tau_{\text{отв}}$ , мин	Максимальная температура отверждения, $T_{\text{max}}$ , $^\circ\text{C}$
ЭД-20+30ТХЭФ	50	70	130
ЭД-20+30ТХЭФ+1 базальта	52	70	120
ЭД-20+30ТХЭФ+30 базальта	65	76	107
ЭД-20+30ТХЭФ+50 базальта	70	82	85

Снижение температуры отверждения обеспечивает повышение жизнеспособности составов: время гелеобразования увеличивается с 50 (без наполнителя) до 75 мин, что существенно для переработчиков, а продолжительность отверждения возрастает незначительно (до 72-95 мин).

Повышение возможности дальнейшего взаимодействия реакционноспособных групп после «холодного» отверждения достигалось термообработкой при  $90^\circ\text{C}$  в течение 15 мин.

Влияние базальта на степень отверждения эпоксидных композиций при термообработке нивелируется. Высокая степень отверждения (выше 97%) приводит к образованию жесткой структуры с понижением физико-механических свойств ПМК.

Доказана возможность создания высоконаполненных составов, т.к. введение в композицию 50 масс.ч базальта обеспечивает высокие значения свойств (табл. 24). Следует отметить, что как в ПЭ, так и в эпоксидных композициях измельченный базальт ведет себя как активный наполнитель, повышающий свойства. Причем это проявляется как в повышении механических свойств – твердость по Бринеллю, устойчивость к статическому и динамическому изгибу (удару) возрастают более чем вдвое, так и физико-химических – теплостойкость также повышается со  $114$  до  $206^\circ\text{C}$ , существенно уменьшаются (более чем в 2 раза) потери массы при пиролизе вплоть до  $600^\circ\text{C}$ .



Таблица 24

Влияние базальта на физико-механические свойства эпоксидной композиции состава:  
70 масс.ч. ЭД-20 + 15 масс.ч. ПЭПА + 30 масс.ч. ТХЭФ

Количество базальта, масс.ч.	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	Твердость по Бринеллю, МПа	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Водопоглощение, %	Теплостойкость по Вика, °С
-	34	130	45	0,20	114
1	38	141	50	0,17	124
30	54	192	77	0,10	180
50	76	261	122	0,07	206

Примечание: коэффициент вариации по свойствам составляет 7 %.

Образцы, содержащие более 30 масс.ч. базальта, не поддерживают горения на воздухе, и потери массы составляют  $\leq 1,4\%$ , возрастает кислородный индекс до 37% объем.

Применение базальта в качестве наполнителя эпоксидных композиций не ухудшает диэлектрические свойства материала (табл. 25).

Таблица 25

#### Электрические свойства

Состав материала, масс. ч.	$\rho_v$ , Ом×м
100ЭД-20+15ПЭПА	$4,14 \times 10^{10}$
70ЭД-20+15ПЭПА+ 30ТХЭФ	$1,86 \times 10^{10}$
70ЭД-20+15ПЭПА+ 30ТХЭФ+1 базальта	$3,39 \times 10^{10}$
70ЭД-20+15ПЭПА+ 30ТХЭФ+30 базальта	$4,15 \times 10^{10}$
70ЭД-20+15ПЭПА+ 30ТХЭФ+50 базальта	$4,65 \times 10^{10}$

Для изготовления изделий из ПКМ на основе эпоксидного компаунда и базальта разработана технологическая схема изготовления деталей функционального назначения.

Таким образом, доказана эффективность использования для наполнения полиэтилена и эпоксидного компаунда дисперсного базальта, обеспечивающего повышение физико-химических и механических свойств ПКМ.

**В главе 10** разработаны технологические особенности создания рулонных кровельных материалов на основе базальтовых наполнителей и полиэтиленовых пленок.

Базальтовые ткани (БТ) использованы для изготовления рулонированного БП. При этом, для совмещения БТ и термопластичной матрицы ткань помещали между слоями ПЭ пленки (один или два слоя ПЭ с верхней и нижней сторон БТ) и пропускали сформованный пакет через нагретые валы каландра.

Определены рациональные параметры процесса каландрования: температура  $140 \pm 5^\circ\text{C}$ , давление  $3 \pm 0,2$  МПа, время каландрования  $45 \pm 5$ с, так как получаемые при этих параметрах БП характеризуются более высоким комплексом физико-механических свойств.

При выборе необходимого количества слоев ПЭ сочетали от двух до четырех слоев ПЭ с базальтовой тканью, располагая БТ между слоями ПЭ.

Разработанный пленочный материал с 4 слоями ПЭ устойчив к знакопеременным температурам, водонепроницаем и сохраняет гибкость при температуре минус  $20^\circ\text{C}$ . После выдержки разработанного материала в воде в течение 24 ч физико-механические свойства также не изменяются. Разработанные мате-

риалы отвечают требованиям, предъявляемым к кровельным материалам ГОСТ 30547-97.

Перспективно использование вторичного сырья, в связи с чем получали ПЭ пленки из вторичного сырья. Анализ физико-механических свойств таких пленочных материалов показал возможность использования пленок из вторичного ПЭ в производстве рулонированных материалов, что также позволяет решать проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды (табл. 26).

Таблица 26  
Физико-химические и механические свойства рулонированного ПКМ с разным числом слоев ПЭ пленки

Состав композиции	Разрушающее напряжение при растяжении, $\sigma_p$ , МПа	Водопоглощение, $W_{24}$ , %	Водонепроницаемость за 72ч. при 0,001 МПа	Гибкость на брусе R=5мм при минус 20°C
Слой ПЭ+БТ+слой ПЭ первичный	80/78	2,9	не выдержал	отсутствие трещин
2 слоя ПЭ+БТ+2 слоя ПЭ первичный	80/79	1,1	выдержал	отсутствие трещин
2 слоя ПЭ+БТ+2 слоя ПЭ вторичный	100/97	1,1	выдержал	отсутствие трещин

Примечания: в знаменателе – значения после испытания устойчивости материала к знакопеременным температурам (от +35°C до минус 20°C в течение 6 ч) и выдержке в воде в течение 24 ч; коэффициент вариации по свойствам составляет 7 %.

Изменяя способ совмещения компонентов, формировали пакет двумя способами: 2 слоя ПЭ + БТ +2 слоя ПЭ (способ 1), с последующей прокаткой между нагретыми валами каландра, либо 1 слой ПЭ + БТ +1 слой ПЭ, также с прокаткой между нагретыми валами каландра, а затем полученный материал дополнительно покрывали ПЭ пленкой с верхней и нижней сторон (способ 2) и вновь каландровали. Второй способ обеспечивает придание материалу гладкой и ровной поверхности и увеличение гидроизолирующих свойств. Изменение способа совмещения ПЭ с БТ привело к резкому увеличению (на 37%) прочностных характеристик разработанного материала (табл. 27).

Таблица 27  
Физико-механические свойства БП, полученных различными способами

Способ изготовления	Разрушающее напряжение при растяжении, $\sigma_p$ , МПа	Водопоглощение, $W_{24}$ , %	Водонепроницаемость за 72 ч при 0,001 МПа	Гибкость на брусе R=5 мм при минус 20°C
Способ 1	80,7	1,1	выдержал	отсутствие трещин
Способ 2	152	1,1	выдержал	отсутствие трещин

Примечание: коэффициент вариации по свойствам составляет 7 %.

По данным термогравиметрического анализа разработанные ПМК как с первичным, так и со вторичным ПЭ характеризуются малыми потерями массы вплоть до 300°C.

Учитывая, что БП представляют особый интерес как строительные материалы широкого назначения, проводили изучение их токсичности по выделению газообразных веществ. При воздействии температур > 140 °C на ПЭ воз-

можно выделение формальдегида и ацетальдегида, содержание которых ГОС-Том допускается в количестве 0,05 и 5 мг/м<sup>3</sup> соответственно. При исследовании образцов, изготовленных из первичного и вторичного ПЭ, выделения этих продуктов не обнаружено.

Так как ПЭ относится к группе горючих материалов (КИ=18%об.), что ограничивает его применение в качестве кровельного материала, то, с целью снижения горючести разработанного ПМК, применялись различные модификаторы: фосфогипс (ФГ), хлорпарафин (ХП 1100), а также соединения, способные разлагаться с выделением негорючих газов - карбонат кальция (CaCO<sub>3</sub>). На лицевую сторону материала напыляли данные соединения в количестве 25-30% от массы ПЭ.

При испытании образцов на скорость распространения пламени по горизонтальной поверхности отмечено отсутствие воспламенения, что позволяет рекомендовать БП в качестве кровельных материалов.

Кровельное покрытие подвержено воздействию атмосферных осадков в сочетании с температурными изменениями, вредными осадками, выбрасываемыми промышленными предприятиями. При изучении хемостойкости БП в 2н HCl и в 2н NaOH отмечено несущественное изменение прочности.

Для испытания разработанного материала на долговечность образцы экспонировались в условиях внешних воздействий окружающей среды в течение 9 месяцев. Выявлено, что воздействие климатических факторов незначительно (от 4,5 до 7%) снижает физико-механические характеристики разработанного материала. Наименьшие потери прочности (4,5%) отмечены для образцов с посыпкой из фосфогипса, это позволяет предположить, что фосфогипс не только понижает горючесть БП, но и защищает от вредного воздействия окружающей среды.

Разработанный материал обладает достаточными физико-механическими свойствами, а по некоторым показателям превосходит отечественные кровельные материалы.

Предложена технология, которая при достаточно простом технологическом оформлении предусматривает создание герметизирующих материалов – БП, с высокими показателями прочности, тепло- и водонепроницаемости, с достаточной эластичностью и морозостойкостью, а также устойчивостью к действию химических сред.

## ВЫВОДЫ

1. На основании проведенных комплексных исследований разработаны физико-химические закономерности синтеза полимерных матриц в присутствии волокнистых наполнителей при поликонденсационном способе совмещения компонентов в производстве армированных композитов, заключающиеся в том, что:

- доказано образование фенолформальдегидного олигомера на поверхности и в объеме волокна и каталитическое влияние волокон на кинетику формирования сетчатых структур;

- выявлены особенности влияния мономеров и условий синтеза на структуру армирующих волокон, проявляющиеся в уменьшении их степени кристалличности и размера кристаллитов;

- определена зависимость жизнеспособности, физико-химических, физико-механических и электрических свойств композитов от условий формирования структуры материала в процессах синтеза и сушки;

- обнаружено повышение степени конверсии мономеров фенола и формальдегида в присутствии армирующих нитей, подтвержденное меньшим содержанием свободных групп  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$  после сушки препрега и отсутствием фенола в отвержденной матрице при исследовании образцов БП и УП хроматографическим методом;

- определены параметры структуры армирующих волокон и доказано их влияние на ускорение процесса синтеза ФФО и его отверждения, увеличение степени превращения фенола с формированием более термо- и водостойкой структуры ПМК;

- выбраны параметры синтеза и сушки препрегов, обеспечивающие получение продукта с необходимой жизнеспособностью, и композиционных материалов со свойствами, предъявляемыми к композитам конструкционного назначения;

- установлены преимущества поликонденсационного способа совмещения компонентов для получения препрегов перед традиционным (метод пропитки): сокращается стадийность процесса, исключается применение растворителей, уменьшается трудо- и энергоемкость, повышается комплекс эксплуатационных, в том числе функциональных, свойств композитов.

2. Обоснован с учетом устойчивости к среде мономеров (фенола и формальдегида) и к температурно-временным параметрам синтеза и сушки выбор армирующих волокон и рассчитаны с применением теории объемного заполнения микропор и метода низкотемпературной сорбции азота параметры их структуры. Идентифицирован химический состав и определены физико-механические свойства используемых базальтовых, стеклянных и углеродных нитей.

3. Показана возможность расширения ассортимента БН для получения БП за счет использования базальтовых нитей разных производителей. Доказана идентичность химического состава нитей разных производителей. Отмечены различия в их структуре и свойствах, что оказывает влияние на физико-химические процессы при пропитке нитей мономерами, в процессах синтеза и сушки олигомеров, и в свойствах БП. Определены основные свойства БП на основе нитей различных производителей и подтверждены преимущества БП, изготовленных на основе препрегов, полученных поликонденсационным способом совмещения компонентов, в сравнении с традиционным методом пропитки олигомерами.

4. Доказана возможность направленного регулирования свойств полимерматричных композитов при: использовании в качестве модификаторов реакционноспособных органических соединений для повышения физико-химических и механических характеристик ПМК; создании гибридных систем, содержащих базальтовые и углеродные нити для повышения электропроводности; обработке УН азотной кислотой для активации поверхности УН, проявляющееся: в сокращении продолжительности процесса синтеза, улучшении взаимодействия компонентов и формировании более сшитой структуры фенолформальдегидного олигомера; повышении физико-механических и физико-химических свойств композитов; модификации БН методами СВЧ- и термообработки для удаления олеофобных замасливателей с поверхности нити для повышения адгезионного взаимодействия компонентов в БП и физико-механических свойств композита.

5. Проведена промышленная апробация в ООО «Норд-Авто» (акт от 08.10.2010 г.) и показана перспективность использования базальтовых препре-

гов, полученных поликонденсационным способом совмещения компонентов, с длиной резки 3-5 мм для изготовления деталей, работающих в электромеханическом аппарате при совокупности различных видов деформации (шестерни). Композиты на основе таких препрегов превосходят по свойствам композиты на основе промышленных фенопластов, армированных стеклянными наполнителями.

6. Установлена возможность использования для армирования фенопластов и полиэтилена при изготовлении изделий широкого спектра назначения базальтовой ваты, отработавшей эксплуатационный период в качестве теплоизоляционного материала. При этом обнаружен эффект армирования базальтовым микроволокном, доказанный повышением физико-механических свойств полиэтиленовых композиций при наполнении базальтовой ватой.

7. Доказаны эффективность и целесообразность использования для наполнения полиэтилена и эпоксидной смолы измельченного базальта без его переработки в волокна. Установлено повышение физико-химических и механических свойств композиций, наполненных базальтом, что позволяет расширить области применения базальта для создания ПМК широкого спектра использования. Выявлено снижение горючести базальтонаполненных композитов с переводом материалов в класс трудногорючих.

– 8. Проведена промышленная апробация полиэтиленовых композиций в ООО «Тролза-Маркет» (акт от 19.05.2011 г.) и ООО «Фирма «Бриг» (акт от 02.04.2012 г.). Готовые изделия, изготовленные в ООО «Тролза-Маркет» с применением в качестве наполнителя базальтовой ваты (уплотнитель, обойма изоляционная), удовлетворяют требованиям ОСТ 92-1310-84. Разработана и внедрена в ООО «Фирма «Бриг» технология переходников для шлангов из полиэтилена и дисперсного базальта, соответствующих требованиям ТУ 6-19-359-87. В ЗАО «Троллейбусный завод» проведена наработка опытной партии эпоксидных компаундов, наполненных дисперсным базальтом, для деталей корпуса троллейбуса. Изготовленные изделия имеют бездефектный внешний вид и не требуют подготовки поверхности перед нанесением лакокрасочных покрытий, что существенно снижает трудоемкость данной операции (акт от 02.03.2011 г.);

9. Впервые разработана технология композиционного материала на основе БТ и ПЭ пленок, обеспечивающая высокие эксплуатационные характеристики БП по сравнению с битум- и стеклосодержащими кровельными материалами, выпускаемыми в промышленных масштабах. Установлено, что сформированные по разработанной технологии БП характеризуются повышенными физико-механическими свойствами, термостойкостью, хемостойкостью, водонепроницаемостью и долговечностью, определяемыми главным образом структурой, химическим составом и свойствами БТ.

## **ПУБЛИКАЦИИ ПО ОСНОВНЫМ ПОЛОЖЕНИЯМ ДИССЕРТАЦИИ**

### *Монография*

1. Кадыкова Ю.А. Физико-химические основы технологии базальтопластиков. Структура и свойства: монография / С.Е. Артеменко, Ю.А. Кадыкова. - Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2012. – 144 с.

### *В научных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ*

2. Кадыкова Ю.А. Альтернативная технология получения углеродного композита / Н.И.Загоруйко, Ю.А.Кадыкова, Л.Г.Глухова, С.Е. Артеменко // Химические волокна. - 2002. - №5. - С. 35-37.

3. Кадыкова Ю.А. Адсорбция олигомеров из разбавленных растворов углеродными, базальтовыми и стеклянными нитями / Ю.А.Кадыкова, И.С. Родзивилова, С.Е. Артеменко // Химические волокна. - 2003. - №3. - С. 46-48.
4. Кадыкова Ю.А. Сравнительные характеристики базальто-, стекло- и углепластиков, сформованных методом поликонденсационного наполнения / Ю.А.Кадыкова, О.Г.Васильева, С.Е.Артеменко, А.Н.Леонтьев // Пластические массы. - 2003. - №5. - С. 37-38.
5. Кадыкова Ю.А. Физико-химическое взаимодействие в полимерных композиционных материалах на основе углеродных, стеклянных и базальтовых волокон / Ю.А.Кадыкова, С.Е.Артеменко, О.Г.Васильева, А.Н.Леонтьев // Химические волокна. - 2003. - №6. - С. 39-40.
6. Кадыкова Ю.А. Исследование структуры угле-, базальто- и стеклопластиков методом РЭС и СТМ / С.Е.Артеменко, Ю.П.Волков, О.Г.Васильева, В.Б.Байбурин, Ю.А.Кадыкова, А.Н.Леонтьев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов.- 2003.- Т.69. - №11.– С. 36-39.
7. Кадыкова Ю.А. Базальтопластики - полимерные композиционные материалы XXI века / С.Е.Артеменко, Ю.А.Кадыкова, О.Г.Васильева // Вестник Саратовского государственного технического университета. - 2005. - №2. -С. 32-35.
8. Кадыкова Ю.А. Интеркаляционная технология- эффективный способ получения базальтопластиков / С.Е.Артеменко, О.Г.Васильева, Ю.А.Кадыкова, А.А.Ежов, Ю.Л.Цибуля, Т.Д.Фирсова, Е.В.Степанова // Пластические массы. - 2005. - №12. - С. 47-51.
9. Кадыкова Ю.А. Рулонный изоляционный материал на основе базальтовой ткани и термопластичной матрицы / Т.П.Гончарова, С.Е.Артеменко, Ю.А.Кадыкова // Вестник Саратовского государственного технического университета. - 2006. - № 4(16). - Вып.1. - С. 29-31.
- 10.Кадыкова Ю.А. Адсорбция фенола из разбавленных растворов поверхностью базальтовых нитей / Е.В.Степанова, И.С.Родзивилова, Ю.А.Кадыкова, С.Е.Артеменко // Перспективные материалы. - 2006. - №5. - С. 84-86.
- 11.Кадыкова Ю.А. Физико-механические свойства рулонированного базальтопластика на основе полиэтиленовой матрицы и базальтовой ткани / Т.П.Гончарова, С.Е.Артеменко, Ю.А.Кадыкова // Пластические массы. - 2006. - № 12. - С. 29-30.
12. Кадыкова Ю.А. Полифункциональные рулонные материалы на основе полиэтиленовой пленки и базальтовой ткани / Т.П.Гончарова, С.Е.Артеменко, Ю.А.Кадыкова // Перспективные материалы. - 2007. - № 1. - С. 66-68.
13. Кадыкова Ю.А. Исследование рулонированного материала на основе базальтовой ткани и полиэтиленовых пленок методом инфракрасной спектроскопии / Т.П.Гончарова, С.Е.Артеменко, Ю.А.Кадыкова, В.Н.Вернигорова // Пластические массы. - 2007. - № 1. - С. 23-26.
14. Кадыкова Ю.А. Рулонированные материалы на основе базальтовой ткани / С.Е.Артеменко, Ю.А.Кадыкова, Т.П.Гончарова // Пластические массы. - 2008. - № 1. - С. 23-25.
15. Кадыкова Ю.А. Базальтопластики - эффективные материалы для теплоэнергетики / С.Е.Артеменко, Ю.А.Кадыкова // Вестник Саратовского государственного технического университета. - 2008. - № 1(31). – Вып. 2. - С. 85-92.

16. Кадыкова Ю.А. Полимерные композиционные материалы на основе углеродных, базальтовых и стеклянных волокон / С.Е.Артеменко, Ю.А.Кадыкова // Химические волокна. - 2008. - № 1. - С. 30-32.

17. Кадыкова Ю.А. Гибридные композиционные материалы / С.Е.Артеменко, Ю.А.Кадыкова // Химические волокна. - 2008. - № 6. - С. 5-6.

18. Кадыкова Ю.А. Модификация базальтопластиков методом гибридизации базальтовых нитей с неорганическим наполнителем / С.Е.Артеменко, Ю.А.Кадыкова // Пластические массы. - 2009. - № 1-2. - С. 11-13.

19. Кадыкова Ю.А. Исследование влияния базальтовых наполнителей на структуру и свойства полиэтилена / С.Е.Артеменко, Ю.А.Кадыкова, И.С.Головня // Известия Волгоградского государственного технического университета. - 2009. - № 1(49). - С. 42-44.

20. Кадыкова Ю.А. Направленное регулирование структуры и свойств полиэтилена, наполненного дисперсными наполнителями / О.В.Егорова, Ю.А.Кадыкова, С.Е.Артеменко // Пластические массы. - 2012. - № 4. - С. 57-59.

21. Кадыкова Ю.А. Изучение влияния отходов производства на свойства полиэтиленовых композиций / О.В. Егорова, П.А. Бредихин, Ю.А. Кадыкова, С.Е. Артеменко // Вестник Саратовского государственного технического университета. - 2012.- № 2(65). - Вып.1.- С. 62-66.

22. Кадыкова Ю.А. Полиэтиленовые композиции, наполненные дисперсным базальтом / О.В.Егорова, Ю.А.Кадыкова, С.Е.Артеменко // Пластические массы. - 2012. - № 9. - С. 38-39.

23. Кадыкова Ю.А. Полимерный композиционный материал конструкционного назначения, армированный базальтовым волокном / Ю.А.Кадыкова // Журнал прикладной химии. - 2012. - Т.85, № 9. - С. 1523–1527.

24. Кадыкова Ю.А. Полимерматричные композиционные материалы на основе эпоксидной матрицы, наполненной дисперсным базальтом / Ю.А.Кадыкова, С.В.Улегин, Э.Г.Фархутдинова, В.А.Сотник // Вестник Саратовского государственного технического университета. - 2012. - № 4(68). - С. 97-99.

25. Кадыкова Ю.А. Разработка базальтонаполненных эпоксидных композитов с повышенным комплексом свойств / Ю.А.Кадыкова, С.В.Улегин, К.Д.Лурье, С.Е.Артеменко // Дизайн. Материалы. Технология. - 2012. - № 5(25). - С. 124-128.

26. Кадыкова Ю.А. Наполненные базальтом эпоксидные композиционные материалы / С.В.Улегин, Ю.А.Кадыкова, С.Е.Артеменко, С.А.Демидова // Пластические массы. - 2013. - № 2. - С. 31-33.

#### *В центральных периодических изданиях*

27. Kadykova Yu.A. Alternative technology for manufacture of carbon composites / N.I.Zagoruiko, Yu.A.Kadykova, L.G.Glukhova, S.E.Artemenko // Fibre Chemistry. – 2002. - Vol.34. - №5. – P. 350-352.

28. Кадыкова Ю.А. Полимерные композиционные материалы на основе волокон различной химической природы / С.Е.Артеменко, О.Г.Васильева, Ю.А.Кадыкова, А.В.Леонтьев, О.Г.Васильева, С.Е.Артеменко // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. - 2002. - №6. - С. 10-11.

29. Кадыкова Ю.А. Влияние сорбционных характеристик неорганических волокон на свойства полимерных композиционных материалов / И.С.Родзивилова, С.Е.Артеменко, Ю.А.Кадыкова, О.Г.Васильева, А.Н.Леонтьев

// Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. - 2002. - №11. - С. 42-43.

30. Kadykova Yu.A. Adsorption of oligomers from dilute solutions by carbon, basalt, and glass fibres / Yu.A. Kadykova, I.S.Rodzivilova, S.E.Artemenko // *Fibre Chemistry*. – 2003. - Vol.35. - №3. – P. 230-232.

31. Kadykova Yu.A. Physicochemical reaction in polymer composite materials made from carbon, glass, and basalt fibres / Yu.A. Kadykova, S.E.Artemenko, O.V.Vasil'eva, A.N.Leont'ev // *Fibre Chemistry*. – 2003. - Vol.35. - №6. – P. 455-457.

32. Кадыкова Ю.А. Базальтопластики - рулонные герметизирующие композиты / С.Е.Артеменко, Ю.А.Кадыкова, Т.П.Гончарова // *Клеи. Герметики. Технологии*. - 2007. - № 10. - С. 9-15.

33. Кадыкова Ю.А. Будущее за базальтовыми волокнами и композиционными материалами на их основе / С.Е.Артеменко, О.Г.Васильева, Ю.А.Кадыкова, А.Н.Леонтьев // *Стекло мира*. -2008. - № 2.- С. 82-83.

34. Kadykova Yu.A. Polymer composite materials based on carbon, basalt, and glass fibres / S.E.Artemenko, Yu.A.Kadykova // *Fibre Chemistry*.-2008. - Vol.40, № 1. - P. 37-39.

35. Kadykova Yu.A. Hybrid composite materials / S.E.Artemenko, Yu.A.Kadykova // *Fibre Chemistry*. - 2008. - Vol.40, № 6. - P. 490-492.

36. Kadykova Yu.A. Basalt Plastics as Roll Sealing Composites / S.E.Artemenko, Yu.A.Kadykova, T.P.Concharova // *Polymer Science. Series D*. - 2008. - Vol.1, № 2. - P. 122-127.

37. Кадыкова Ю.А. Базальтовые волокна - армирующая основа новых композиционных материалов / С.Е.Артеменко, Ю.А.Кадыкова, С.В.Арзамасцев, Е.В.Степанова, Т.П.Гончарова // *Стекло мира*. - 2008. - № 2. - С. 84-86.

38. Кадыкова Ю.А. Базальтопластики - эффективные материалы XXI века / С.Е.Артеменко, Ю.А.Кадыкова // *Композитный мир*. - 2009. - № 4(25). - С. 14-16.

39. Кадыкова Ю.А. Базальтопластики – высокоэффективные полимерные композиционные материалы / С.Е.Артеменко, Ю.А.Кадыкова // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. - 2010. - № 5.- С. 2 - 4.

40. Kadykova Yu.A. A Structural Polymeric Composite Material Reinforced with Basalt Fiber / Yu.A.Kadykova // *Russian Journal of Applied Chemistry*. - 2012. - Vol.85, №9. - P. 1434-1438.

41. Кадыкова Ю.А. Базальт - новый наполнитель для полимерных композиционных материалов / С.В.Улегин, К.Д.Маркелова, Ю.А.Кадыкова, С.Е.Артеменко // *Мир Техники и Технологий*. - 2012. - № 8. - С. 60 - 61.

42. Кадыкова Ю.А. Влияние базальта на показатели горючести и физико-механические свойства полимерматричных композитов на его основе / Ю.А.Кадыкова, О.В.Егорова, С.В.Улегин, П.А.Бредихин, Э.Г.Фархутдинова, В.А.Сотник // *Приволжский научный вестник*.- 2013.- № 1 (17) январь.- С. 7-9.

*В материалах Всероссийских и Международных конференций*

43. Кадыкова Ю.А. Направленное улучшение свойств полимерных композиционных материалов с углеродными волокнами / С.Е.Артеменко, Л.Г.Глухова, Н.И.Загоруйко, Ю.А.Кадыкова, Т.В.Касьяненко // *Международ. конф. «Композит–98»* / - Саратов, 1998. – С. 3-4.

44. Кадыкова Ю.А. Влияние поверхности углеродных волокон на структурообразование в композиционном материале поликонденсационного способа получения / С.Е.Артеменко, Л.Г.Глухова, Н.И.Загоруйко, Ю.А. Кадыкова //



- Международ. конф. по химическим волокнам «Химволокна-2000». – Тверь, 2000. - Т. 2. - С. 561-564.
45. Кадыкова Ю.А. Научная технология базальтопластиков. Структура и свойства / С.Е.Артеменко, Ю.А.Кадыкова, О.Г.Васильева // Международ. конф. «Композит-2004». - Саратов, 2004. - С.121-123.
46. Кадыкова Ю.А. Гибридные композиционные материалы / Ю.А.Кадыкова, С.Е.Артеменко // Международ. конф. «Композит-2004». - Саратов, 2004. - С. 178-181.
47. Кадыкова Ю.А. Исследование эффективности модификации базальтовых нитей разных производителей / Е.В.Степанова, Е.Ю.Нефедова, Ю.А.Кадыкова, С.Е.Артеменко, А.И.Толкачева // Международ. симпозиум Восточно-азиатских стран по полимерным композиционным материалам и передовым технологиям. - Саратов, 2005. - С. 54-57.
48. Kadykova Yu.A. Intercalation Technology of Carbon-, Glass- and Basalt-Fiber- Reinforced Plastics / S.E.Artemenko, Yu.A.Kadykova, O.G.Vasiljeva // Chemical Physics of Pyrolysis, Combustion and Oxidation / Editops: A.A.Berlin et al. - New York: Nova Science Publishers, Inc., 2005. - P. 93-96.
49. Кадыкова Ю.А. Структура и свойства базальтопластиков различного функционального назначения / С.Е.Артеменко, Ю.А.Кадыкова, С.В.Арзамасцев // Международ. конф. «Новые перспективные материалы и технологии их получения». - Волгоград, 2007. - С. 107-108.
50. Кадыкова Ю.А. Базальтопластики на основе полиэтилена и базальтовой ваты / С.Е.Артеменко, Ю.А.Кадыкова, Д.А.Плугин // I Всерос. науч.-техн. конф. «Строительство: материалы, конструкции, технологии». - Братск, 2009. - С. 93-97.
51. Кадыкова Ю.А. Сравнительные характеристики базальтопластиков, армированных базальтовыми нитями разных производителей / В.С.Лирская, С.Е.Артеменко, Ю.А.Кадыкова, В.Г.Гоффман // Международ. конф. «Композит-2007». - Саратов, 2007. - С. 143-147.
52. Кадыкова Ю.А. Влияние модификации базальтовых нитей на свойства базальтопластиков на их основе / В.С.Лирская, Ю.А.Кадыкова, С.Е.Артеменко // Международ. конф. «XV Туполевские чтения» - Казань, 2007. – Т. 1. - С.198-200.
53. Кадыкова Ю.А. Новый наполнитель для полимерматричных композиционных материалов / С.В.Улегин, К.Д.Маркелова, Ю.А.Кадыкова, С.Е.Артеменко // Всерос. инновационный форум «Современные тенденции химической технологии и теплоэнергетического комплекса». - Бийск, 2011. - С. 84 – 86.
54. Кадыкова Ю.А. Исследование физико-химических свойств ПКМ, наполненных дисперсным базальтовым наполнителем/ Е.А.Лурье, О.В.Егорова, Ю.А.Кадыкова, С.Е.Артеменко // Всерос. науч. конф. «Наука. Технологии. Инновации». - Новосибирск, 2011. - Ч. 3. - С. 61-64.
55. Кадыкова Ю.А. Исследование взаимодействия полиэтилена с базальтовым наполнителем / О.В.Егорова, С.Е.Артеменко, Ю.А.Кадыкова, Е.А.Лурье // Международ. науч.-практ. конф.-семинар «Волокна и пленки - 2011: перспективные технологии и оборудование для производства и переработки волокнистых и пленочных материалов». - Могилев, 2011. – С. 65-67.

56. Кадыкова Ю.А. Полиэтиленовые композиции на основе дисперсного базальта / О.В.Егорова, Ю.А. Кадыкова, С.Е.Артеменко, Е.А.Лурье // Всерос. школа по химической технологии. - Москва, 2012. - С. 176-178.

57. Кадыкова Ю.А. Свойства полимерных композиционных материалов, наполненных базальтом / Ю.А.Кадыкова, О.В.Егорова, С.В.Улегин, П.А.Бредихин, Э.Г.Фархутдинова, В.А.Сотник // Postępy w nauce w ostatnich latach. Nowych rozwiązań, Warszawa, 2012. - С. 51 - 53.

58. Кадыкова Ю.А. Базальтопластики на основе базальтовой ваты / Ю.А.Кадыкова, О.В.Егорова, С.В.Улегин, П.А.Бредихин, Э.Г.Фархутдинова, В.А.Сотник // Teoretyczne i praktyczne innowacje naukowe. - Krakow, 2013. - С. 78-80.

59. Кадыкова Ю.А. Исследование свойств полимерматричных композитов, наполненных дисперсным базальтом / П.А.Бредихин, Ю.А.Кадыкова, О.В.Егорова // Междунар. конф. «Композиционные материалы в промышленности». - Киев, 2013. - С. 267-269.

60.Кадыкова Ю.А. Модификация базальтопластиков на основе полиэтилена / П.А.Бредихин, Ю.А.Кадыкова, О.В.Егорова // Междунар. конф. «Композит-2013». - Саратов, 2013. - С. 99-100 .

#### *Патентные документы*

61. Патент №2276676 С1 25.05.2006 РФ. Способ получения полимерной пресс-композиции / С.Е.Артеменко, Ю.А. Кадыкова, О.Г.Васильева, А.А.Ежов, Т.Д.Фирсова, Ю.Л.Цыбуля // Оpubл. в БИ. №14, 2006.

62. Патент №74144 Е04D 20.06.2008 РФ. Рулонный изоляционный материал / Т.П.Гончарова, С.Е.Артеменко, Ю.А. Кадыкова // Оpubл. в БИ. №17, 2008.