

УДК 678.664.074

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-12-295-81-91

*Г. И. Амерханова, Е. А. Кияненко, Л. А. Зенитова***ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ
В СИСТЕМЕ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА,
АРМИРОВАННОГО ПЛАЗМООБРАБОТАННЫМ БАЗАЛЬТОВЫМ ВОЛОКНОМ****Казанский национальный исследовательский технологический университет**

E-mail: kiyanenکو.lena@yandex.ru

Проведены исследования физико-химических свойств полимерного композиционного материала, армированного базальтовым волокном. В качестве полимера использовали литьевой полиуретан на основе формполимера СКУ-ПФЛ-100.

При оценивании влияния степени наполнения базальтовым волокном на комплекс физико-механических показателей полимерного композиционного материала выявлено, что показатель прочности на растяжение увеличивается вплоть до армирования 10 % мас. по сравнению с ненаполненным аналогом.

Воздействие высокочастотной плазмы пониженного давления на базальтовое волокно оказало влияние на увеличение адгезии в системе полимер – волокно. Исследование адгезионного взаимодействия между волокном и полимерной матрицей методом вытягивания сплетенных в жгут базальтовых волокон из полиуретана выявлено, что величина прикладываемой нагрузки увеличилась на 25 %.

Выявлено, что лучшие показатели достигнуты при армировании полиуретана базальтовым волокном в количестве 1 % масс. – прочность материала при растяжении увеличилась на 60 % для образцов с предварительной плазмообработкой волокном и на 30 % для образцов с базальтовым волокном без предварительной плазмообработки.

Ключевые слова: полиуретан, базальтовое волокно, полимерный композиционный материал, армирование, плазмообработка волокна

Введение

Базальтовые волокна (БВ) представляют собой перспективный материал с уникальными механическими свойствами, который привлекает внимание исследователей как с практической, так и с теоретической точек зрения. Большое количество научных разработок [1–13] посвящено изучению характеристик полимерных композиционных материалов, основанных на использовании базальтовых волоконных структур, что свидетельствует о значительной академической и научной значимости данной темы. Упомянутые материалы обладают рядом уникальных свойств, таких как высокая механическая прочность, химическая устойчивость, термостойкость и низкая теплопроводность.

Привлекательность базальтовых волокон обусловлена их относительно низкой стоимостью по сравнению с углеродными волокнами, при сохранении высоких технических характеристик. Применение указанных волокон в полимерных композиционных материалах позволяет создавать конструкционные элементы с оптимальным сочетанием прочности и легкости, что позитивно влияет на их применение в различных промышленных сферах, включая авиацию, автомобилестроение, судостроение и другие области промышленности.

Исследования, связанные с базальтовыми волокнами и ПКМ с армированием БВ, являются важными для развития новых технологий и материалов, способствующих усовершенствованию производства и созданию более долговечных конструкций. Продвижение в данном направлении науки и технологий способствует расширению возможностей использования базальтовых волокон, что делает их более конкурентоспособными на рынке материалов [1].

В качестве полимерной матрицы используются различные смолы, такие как полиэфирная, эпоксидная, полиуретановая и т. д. [2] Пропитка базальтовых волокон эпоксидной смолой существенно влияет на физико-механические характеристики полимерных композиционных материалов. Прочностные показатели композитов связаны как с природой используемого материала, так и с методологией получения полимерных композитов, включающей в себя процессы введения смолы под вакуумом, ручного ламинирования и формования с перераспределением смолы в структуре материала. [3–9] Подход, который был применен, сопровождается значительным увеличением механических свойств полимерных композитов. Тем не менее, обнаружена недостаточная адгезия между полимером и волокном, что приводит к снижению

устойчивости к изгибающим воздействиям, разрыву волокон на внешней поверхности изгиба, разделению на слои волокон и матрицы, а также искривлению волокон [5; 6].

В соответствии с выводами, изложенными в исследовании [7], можно отметить, что при постоянном угле ориентации волокон обнаруживается увеличение прочности на разрыв, модуля упругости и предельной деформации полимерного композиционного материала по мере роста объемной концентрации волокна. Это свидетельствует о положительной корреляции между содержанием волокна и механическими характеристиками композиционного материала, подтверждая значение грамотного подбора параметров армирующего волокна для достижения оптимальных свойств материала.

В работе Zhang и др. [8] проведено исследование механических свойств полимерного композитного материала, армированного базальтовым волокном. Для проведения динамических испытаний на растяжение экспериментальных образцов полимерных композитных материалов была использована гидравлическая высокоскоростная испытательная система, с переменной скоростью деформации в диапазоне от 19 до 133 с⁻¹. Полученные результаты свидетельствуют об увеличении прочности на разрыв, ударной вязкости и максимальной деформации на 45,5 %, 17,3 % и 12,9 % соответственно при увеличении скорости деформации с 19 до 133 см с⁻¹. Кроме того, прочность на разрыв при растяжении оставалась неизменной при изменении температуры до 50 °С, однако снижалась при 100 °С, что можно объяснить размягчением эпоксидной матрицы и ослаблением связей между волокнами и матрицей при превышении температуры стеклования.

Композитные материалы на основе полиацетала, усиленные базальтовыми волокнами, проявляют увеличение предела прочности на разрыв, износостойкости и ударной вязкости. Сравнительный анализ также демонстрирует заметное снижение коэффициента трения и объема износа у данных композитов по сравнению с чистым полиацетальным сополимером за счет использования базальтовых волокон [10].

Имеются исследования, посвященные разработке композитных материалов на основе полиэтилена, усиленных базальтовыми волокнами [11; 12]. Применение волокон в качестве армирующего материала для полиэтиленовой матрицы направлено на повышение износо-

стойкости труб, используемых в строительной отрасли. Увеличение прочности на разрыв и модуля упругости на 9 %, а также повышение прочности на изгиб до 14 % при добавлении 4 % объема обработанных базальтовых волокон в композитные материалы, говорит о значительном улучшении их механических свойств. Такие изменения свидетельствуют о повышенной прочности и жесткости материала, что может быть важным при проектировании деталей, где существенным является устойчивость к разрушению и деформациям. Эти результаты могут быть полезными для разработки новых композитных материалов с улучшенными характеристиками.

В исследовании [13] было проведено детальное изучение композитов на основе базальтовых волокон и полибутилентерефталата, направленное на повышение общих механических свойств данного композитного материала. Полученные результаты подтвердили увеличение модуля упругости при растяжении и модуля изгиба с введением базальтовых волокон в композит.

Была разработана композиция на основе акрилонитрил-бутадиен-стирола (ABS), армированная измельченными базальтовыми волокнами, предназначенная для производства плавных волокон с применением технологии трехмерной печати и последующего использования в строительной отрасли [13]. В ходе исследования полученного композита для трехмерной печати было показано, что добавление рубленых трехмиллиметровых базальтовых волокон привело к усилению его прочностных характеристик.

В настоящее время исследования, направленные по повышению прочностных показателей ПКМ, являются актуальными. К тому же существует существенный дефицит информации относительно применения БВ в качестве армирующей добавки полиуретана.

Объекты и методы исследования

В работе проведены исследования характеристик полимерного композитного материала, основанного на литевом полиуретане, который был получен путем взаимодействия полиокситетраметилэгликоля с 2,4-толуилendiизоцианатом, известным по кодификации СКУ-ПФЛ-100 (соответствующий техническим требованиям ТУ 38.103-137-78), и отверждаемого 4,4'-метилден-бис-(о-хлоранилином) (код по техниче-

ким условиям – МОКА, ТУ 6-14-9-80). Для получения образцов данного материала применялось армирование фиброй в виде измельченного базальтового волокна (ТУ 5769-004-80104765-2008), произведенной Публичным акционерным обществом «Новгородский стекольный завод». Для обработки волокна использовался силановый тип замасливателя.

С целью увеличения технологичности процесса введения БВ, снижения вязкости композиции, использовали диоктилсебацат (ДОС) ГОСТ 8728-88.

Для проведения исследований, направленных на анализ влияния высокочастотной емкостной (ВЧЕ) плазменной обработки на БВ, была задействована экспериментально-промышленная установка ВЧЕ плазменной обработки мощностью 3 кВт. Данное оборудование было разработано сотрудниками Казанского национального исследовательского технологического университета. Исследуемое БВ прошло предварительное измельчение, после чего было помещено в специальный гибкий контейнер, изготовленный из хлопчатобумажной ткани. Процесс обработки БВ проводился при следующих параметрах: расход газовой смеси воздух-аргон составил 0,04 г/с, давление в рабочей камере было установлено на уровне 20 Па, мощность варьировалась в интервале от 0,6 до 1,5 кВт, а время обработки – в пределах от 5 до 15 минут [15].

Значения прочности литевых полиуретановых изделий определялись в соответствии с ГОСТ 270-75, эластичность по отскоку измерялась согласно ГОСТ 27110-86, твердость по Шору определялась в соответствии с требованиями ГОСТ 263-75, а стойкость к истиранию изделий проверялась согласно нормам ГОСТ 12251.

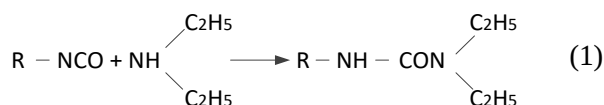
Для оценки остаточной влажности и концентрации легколетучих компонентов в базальтовых волокнах до и после проведения плазменной обработки использовали метод определения потерь при нагревании образцов с применением термогравиметрического анализатора влажности UMS-70.

Химический состав базальтового волокна определяли методом ИК-Фурье-спектроскопии на приборе «Spectrum 100 фирмы Perkin Elmer» с использованием приставки НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения), а также методом рентгенофлуоресценции с помощью дифрактометра «D8 ADVANCE» фирмы «Bruker»,

с использованием $\text{Cu K}\alpha$ -излучения, в режиме шагового сканирования.

Параметры термоокислительной деструкции образцов ПУ определяли методом синхронного термического анализа на приборе «STA 409 PC Luxx» в атмосфере воздуха, при его расходе 50 мл/мин. Скорость нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Температурный диапазон испытания $20 \pm 5^\circ\text{C} \div 700^\circ\text{C}$.

Содержание изоцианатных групп определяли методом, основанным на их взаимодействии со вторичным амином по реакции (1):



Избыток вторичного амина устанавливали титриметрически.

Для анализа в чистую и сухую коническую колбу, взвешенную на аналитических весах, вводили стеклянной палочкой 0,3–0,4 г анализируемого продукта, закрывали плотно пробкой и взвешивали вторично. Затем вливали пипеткой точно 10 мл раствора амина и осторожно перемешивали до полного растворения навески. После этого содержимое колбы титровали при перемешивании раствором соляной кислоты в присутствии индикатора до окончательного перехода синей окраски в зеленовато-желтую.

Для каждого приготовленного раствора вторичного амина периодически (через 2–3 дня) проводили холостой опыт. Для этого в коническую колбу вводили пипеткой 10 мл раствора вторичного амина и сразу же титровали раствором соляной кислоты в присутствии индикатора до перехода синей окраски в зеленовато-желтую.

Содержание изоцианатных групп NCO (масс. %) вычисляли по формуле:

$$\text{NCO} = [(a-b)f \cdot 0.0042 \cdot 100] / g$$

где a – количество 0,1 н раствора соляной кислоты, затраченное при проведении холостого опыта, мл; b – количество 0,1 н раствора соляной кислоты, израсходованное при титровании анализируемой пробы, мл; f – фактор 0,1 н раствора соляной кислоты; 0,0042 – количество изоцианатных групп, соответствующее 1 мл 0,1 н раствора кислоты, г; g – навеска каучука, взятая на анализ, г.

Допускаемое расхождение составляло 0,05 %.

Результаты и их обсуждение

Проведенное исследование подтверждает потенциал базальтового волокна как передового армирующего материала для изготовления полимерных композитов. Учитывая ранее выполненные работы по применению базальтового волокна в различных типах полимеров (например, эпоксидных смолах, полиэтиленах, полиацетатах и прочих), основное внимание уделено увеличению адгезионного взаимодействия между базальтовым волокном и полимерной матрицей, что ведет к улучшению механических свойств композиционного материала. Для достижения данной цели проводилась плазменная обработка базальтового волокна при оптимальных параметрах, при которых наблюдалась наиболее выраженная модификация силанизированной поверхности волокна, оцененная по различным характеристикам, включая капиллярность, впитываемость, изменение краевого угла смачивания и результаты ИК-спектроскопии базальтового волокна. Установлено, что оптимальные параметры плазменной обработки базальтового волокна для достижения максимальной модификации силанизированной поверхности волокна составляют 1,5 кВт и время обработки 10 минут [16].

С целью оценки разрывной нагрузки базальтового волокна в композиционных материалах для анализа адгезионного взаимодействия между волокном и матрицей в проведенном исследовании использовался метод определения разрывной нагрузки базальтового волокна в композиционных материалах. Данный метод позволяет определить максимальную нагрузку, необходимую для разрушения волокна при его интеграции в полимерную матрицу. Для этой цели базальтовые волокна были выполнены в форме трехжильного жгута и внедрены в структуру полимерной композиции согласно изображению на рис. 1.

Проведение испытаний на вытягивание сплетенных в жгут волокон является важным эта-

пом для оценки их механических свойств. Установка «Shimadzu AGS-5kNX» обладает высокой точностью и позволяет проводить такие испытания с заданной скоростью воздействия.

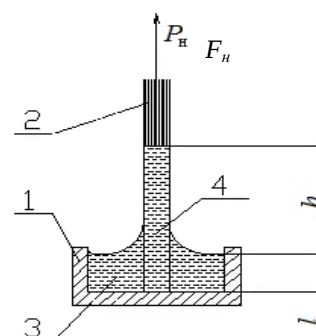


Рис. 1. Схема проведения испытания:
1 – контейнер с полиуретановой смолой, 2 – жгут из базальтового волокна, 3 – объем полиуретановой смолы толщиной 1, F_H – прикладываемая к волокну нагрузка, 4 – высота капиллярного подъема полиуретановой смолы по базальтовому волокну (h)

Анализ результатов, основанный на расчете отношения максимальной нагрузки к глубине задела жгутов в полиуретановой матрице (F/l), поможет определить эффективность сцепления волокон с матрицей и выявить возможные слабые места в структуре композиционного материала.

Этот тип анализа является важным для дальнейшего совершенствования композиционных материалов и повышения их прочностных характеристик. Результаты этих испытаний могут быть полезными для разработки более совершенных конструкций с применением базальтовых волокон и полиуретановой матрицы.

Выявлено, что величина F/l до плазмообработки составляет 14 Н/мм, а после – 18 Н/мм, что указывает на повышение адгезионного взаимодействия на 28,6 %.

Повышение уровня адгезионного взаимодействия между волокном и полимерной матрицей оказывает существенное влияние на механические характеристики самого композиционного материала, что отражено в результативных значениях, представленных в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Результаты прочностных показателей ПКМ, наполненных измельченным БВ без плазмообработки

Показатели	Количество БВ, % мас.						
	0	0,5	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0
Условная прочность при растяжении, МПа	23,4	28,1	30,9	28,3	24,1	21,5	19,4
Условная прочность при 100 % удлинении, МПа	8,9	11,0	10,6	10,8	10,3	9,6	9,1
Относительное удлинение при разрыве, %	169	198	200	192	163	154	151
Твердость, усл. ед.	95	95,2	95,4	95,6	95,8	96,1	96,1
Эластичность по отскоку, %	35	36	36	37	38	40	39
Коэффициент истираемости, $\text{м}^3/\text{ТДж}$ ($\text{см}^3/\text{кВт} \times \text{ч}$)	123	123	124	124	123	123	122

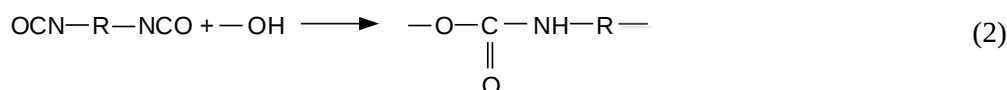
Таблица 2

Влияние степени наполнения на физико-механические показатели ПУ ПКМ, наполненных плазмобработанными БВ

Показатели	Количество плазмобработанного БВ, % масс.						
	0	0,5	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0
Условная прочность при растяжении, МПа	23,4	31,2	37,8	35,6	32,7	30,3	27,5
Условная прочность при 100 % удлинении, МПа	8,9	11,3	10,5	10,8	10,5	9,7	9,1
Относительное удлинение при разрыве, %	169	197	199	193	170	160	151
Твердость, усл. ед.	95	95,5	96,1	96,2	96,3	97,3	97,1
Эластичность по отскоку, %	35	40	42	43	44	43	43
Коэффициент истираемости, м ³ /ТДж (см ³ /кВт × ч)	123	124	125	125	124	123	123

Обнаружено, что прочностные характеристики материала растут с увеличением содержания введенного базальтового волокна (БВ). Материалы с содержанием 1 % масс. БВ обладают наивысшими прочностными характеристиками. Однако с дальнейшим увеличением количества введенного наполнителя, прочностные показатели снижаются, особенно при содержании в пределах 10 % масс. Объяснение такого поведения композиционных материалов, наполненных базальтовым волокном, связано с процессами, протекающими во время синтеза полимера. На поверхности базальтового волокна обнаруживается значительное количество

гидроксильных групп (встроенные в БВ, влага, средства смазки), что свидетельствует о потенциальной активности данного материала с точки зрения химических взаимодействий. Возможная реакция между гидроксильными группами базальтового волокна и изоцианатными группами полиуретанового связующего (2) представляет собой важный аспект формирования сцепления в композитах. Это взаимодействие может инициировать образование химических связей между компонентами, что благоприятно сказывается на адгезии волокна к матрице и, как следствие, механических свойствах композитного материала:

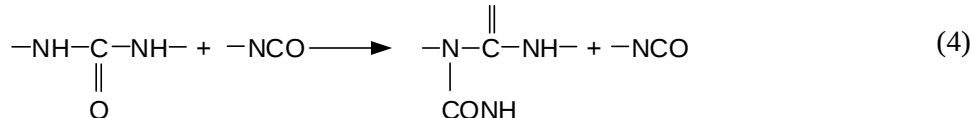
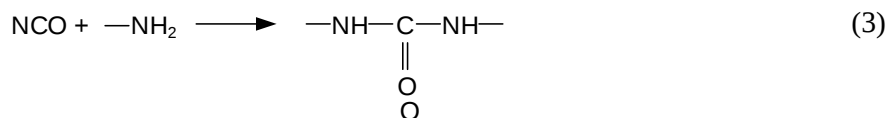


где NCO – изоцианатная группа СКУ-ПФЛ-100; –ОН – гидроксильная группа БВ; R – основная цепь продукта взаимодействия полиокситетраметилэгликоля с 2,4-толуилиндиизоцианатом.

Подчеркнутая распределенность гидроксильных групп на поверхности базальтового волокна свидетельствует об их потенциальной реакционной активности и способности к образованию ковалентных связей с изоцианатными группами полимерного связующего. Этот процесс обеспечивает дополнительные механизмы укрепления композитной системы и дополнительную адгезию волокно – полимер.

Более глубокое понимание химических взаимодействий между волокнами и матрицей позволяет оптимизировать процесс формирования композитного материала, а также повысить его прочностные характеристики.

При применении базальтового волокна в концентрации до 5,0 % мас. наблюдается наличие дополнительной трехмерной структуры материала. Это связано не только с реакцией изоцианатных групп СКУ-ПФЛ-100 с отвердителем МОКА по реакциям 3 и 4, но и с образованием пространственной сетки за счет взаимодействия гидроксильных групп базальтового волокна с NCO-группами форполимера СКУ-ПФЛ-100 по реакции 2.



На рис. 2 наглядно представлена зависимость изменения прочности при растяжении (МПа) от количества наполнителя БВ.

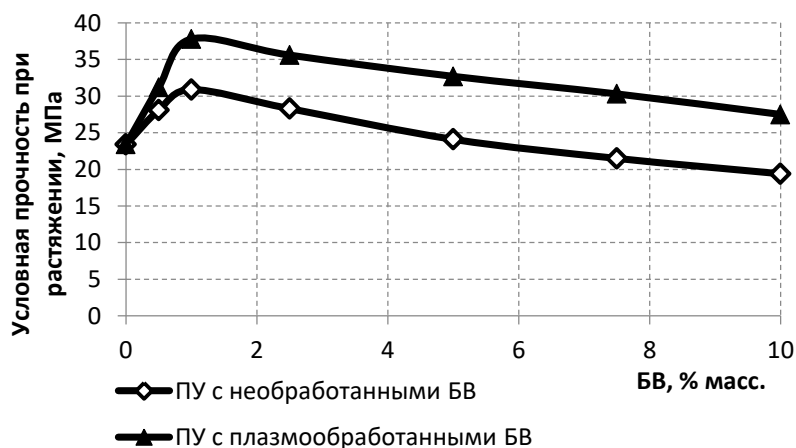


Рис. 2. Зависимость условной прочности при растяжении (МПа) ПКМ от степени наполнения БВ в количестве 0 ÷ 10,0 % масс. с необработанными и плазмобработанными волокнами

Вероятно, указанные явления могут быть связаны с присутствием гидроксильных групп на поверхности базальтового волокна, которые могут принадлежать как самому волокну, так и используемым поверхностно-активным веществам. Кроме того, базальтовое волокно способно адсорбировать влагу из окружающей среды на своей поверхности. Высокая концентрация указанных группировок может привести к тому, что часть изоцианатных групп, принадлежащих композиции СКУ-ПФЛ-100, будет использоваться не только для взаимодействия с аминными группами отвердителя МОКА, но и для взаимодействия с гидроксильными группами базальтового волокна, поверхностно-активными веществами и влагой. При увеличении содержания наполнителя более 1 % масс. наблюдается дефицит изоцианатных групп, что приводит к замедлению скорости процесса отверждения и формированию менее плотной трехмерной структуры материала, что, в свою очередь, отражается на снижении его прочностных характеристик.

Проведенные исследования кинетики процесса отверждения композиции с форполимером СКУ-ПФЛ-100 и базальтовым волокном, осуществленные с применением методов «на отлип» и титрования по расходу NCO-групп, подтвердили возможность взаимодействия гидроксильных групп замасливателя, молекул влаги и изоцианатных групп. Начальные этапы процесса отверждения характеризовались ускорением при наличии базальтового во-

локна, однако при содержании волокна на уровне 5 % масс. и выше отмечалось замедление данного процесса.

Полученные результаты спектроскопического анализа базальтового волокна до и после обработки плазмой свидетельствуют о регистрации интенсивной группы полос в интервале 690–890 см^{-1} , предположительно означающей валентные колебания Al–O–Si в структуре базальтового волокна (см. рис. 3, табл. 3). Кроме того, наблюдается наличие ароматических полос средней интенсивности в области 2800–2900 см^{-1} , что указывает на присутствие функциональных групп $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ в составе замасливателя базальтового волокна. А также регистрируется широкая полоса в области 3300–3400 см^{-1} , обусловленная присутствием гидроксильных групп в замасливателе базальтового волокна. Анализ спектра также выявил валентные колебания свободных OH-групп при частоте 3580 см^{-1} , что свидетельствует о характере функциональных групп, встречающихся в образце базальтового волокна.

Обнаруженные изменения в спектрах базальтового волокна после плазмобработки указывают на возможные структурные изменения и взаимодействия в материале. Полосы в диапазоне 690–890 см^{-1} могут свидетельствовать об изменениях в валентных связях элементов в составе волокна, а наличие полос ароматических фрагментов указывает на изменения в химической структуре органических фрагментов материала.

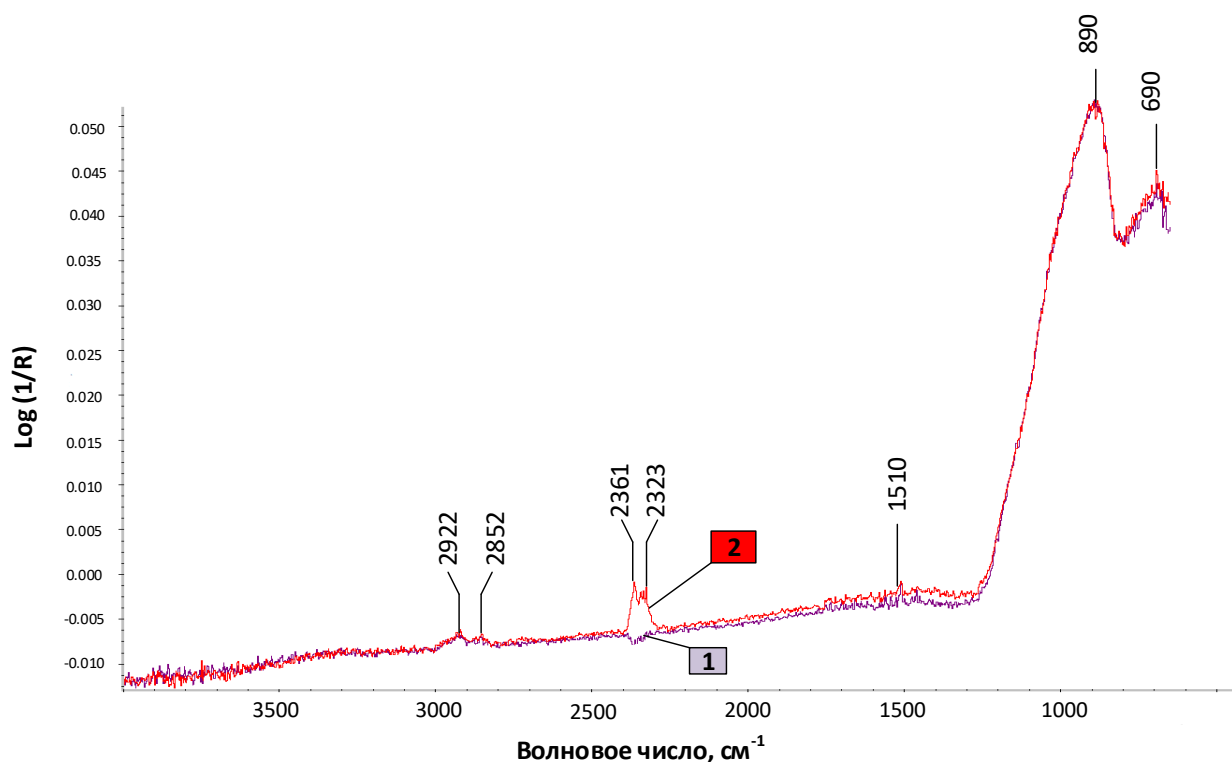


Рис. 3. ИК-спектры:
1 – БВ до обработки; 2 – БВ после плазмообработки

После обработки базальтового волокна плазмой отмечается появление характеристических спектральных полос в области 2323–2361 см^{-1} , которые предположительно связаны с присутствием молекул углекислого газа (CO_2). Этот наблюдаемый эффект указывает на то, что в ре-

зультате плазмообработки волокна газообразные компоненты окружающей среды могут быть адсорбированы на поверхности базальтового волокна, что, в свою очередь, может привести к изменению гидрофильности данной поверхности.

Таблица 3

Результаты ИК-спектра базальтового волокна

Диапазон поглощения, см^{-1}	Группа	Диапазон поглощения, см^{-1}	Группа
690	Si–O–Si	2922, 2852	–C–H; –C–H ₂ ; –CH ₃
890	O–Si–O	3300	C–OH
2323, 2361	O=C=O	3580	–OH

В результате анализа содержания легколетучих веществ на поверхности базальтового волокна до и после его обработки плазмой обнаружено, что исходное волокно содержит 10,14 % масс. легколетучих веществ, в то время как после плазмообработки этот показатель уменьшился до 8,56 % масс. Следовательно, плазмообработка базальтового волокна способствует эффективному удалению влаги и частичному устранению легколетучих компонентов замасливателя. Важно отметить, что после плазмообработки количество гидроксильных

групп на поверхности волокна остается на достаточно высоком уровне. Эти группы могут служить активными центрами для взаимодействия с изоцианатными группами форполимера в процессе образования полиуретанового композита по реакции 2. Таким образом, сохранение высокого уровня гидроксильных групп после плазмообработки играет критическую роль в обеспечении эффективного соединения базальтового волокна с полимерной матрицей при формировании прочного и долговечного полиуретанового композитного материала.

Научные исследования, посвященные процессу взаимодействия форполимера СКУ-ПФЛ-100 с базальтовым волокном, служат важным доказательством потенциального взаимодействия гидроксильных группировок замасливателя и влаги с изоцианатными группами, способствуют более глубокому пониманию химических реакций, происходящих между указанными компонентами, и их влиянию на структуру и характеристики полиуретанового композита. Проведенные эксперименты являются ключевым этапом для выявления основных механизмов образования связей между компонентами, что инициирует развитие новых подходов к формированию полимерных материалов с определенными свойствами.

Влияние измельченного базальтового волокна на кинетику процесса отверждения было

изучено двумя методами: методом «на отлив» (табл. 4) и методом титрования по расходованию NCO-групп (табл. 5).

Полученные данные показывают, что на начальной стадии присутствие базальтового волокна способствует ускорению процесса отверждения. Однако, при достижении определенного содержания базальтового волокна (5 % масс.), наблюдается замедление процесса, что демонстрируется в табл. 4 и 5.

Эти выводы подчеркивают сложность взаимодействия базальтового волокна в процессе отверждения с полимером, а также акцентируют внимание на важности точного регулирования содержания базальтового волокна для достижения оптимальных характеристик полимерного композита.

Таблица 4

Время отверждения ПУ композиций «на отлив», ч

Показатель	Содержание БВ, % масс.						
	0	0,5	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0
Время отверждения ПУ композиций «на отлив», ч	13,0	11,0	10,2	9,6	10,2	10,4	10,8

Таблица 5

Содержание NCO-групп в процессе отверждения СКУ-ПФЛ-100 без наполнения и с наполнением 10 % масс. БВ

Содержание NCO-групп, % масс.	Время, мин						
	0	5	10	15	20	25	30
Без наполнения	6,50	6,38	6,30	6,29	6,26	6,25	6,24
с БВ (10 % масс.)	6,50	6,29	6,18	6,17	6,17	6,16	6,14

Из анализа динамики изменения концентрации NCO-групп в процессе отверждения форполимера СКУ-ПФЛ-100 можно сделать вывод о том, что часть изоцианатных групп подвергается реакции с гидроксильными группами, присутствующими в базальтовом волокне. Это взаимодействие оказывает определенное влияние на кинетику процесса отверждения. Однако введение измельченного базальтового волокна в полиуретан не оказывает существенного воздействия на технологические процессы при получении полимеров.

Сокращение времени отверждения полиуретана способствует увеличению производительности, повышению эффективности процесса и улучшению экологических характеристик за счет снижения выбросов вредных газов в атмосферу.

Плазмообработка базальтового волокна способствует улучшению адгезии между ба-

зальтовым волокном и полимерной матрицей, что приводит к существенному усилению механических свойств композитных материалов. Таким образом, использование плазмообработанного базальтового волокна играет важную роль в оптимизации процесса отверждения материала и повышении его прочности.

Обработка базальтового волокна плазмой высокочастотным разрядом в условиях пониженного давления, как показали исследования с применением рентгеновской компьютерной томографии, привела к уменьшению объемной плотности пучка волокон и увеличению удельной площади контакта между полиуретаном и базальтовым волокном. Этот факт был апробирован в работе [18].

Также важным фактором является термическая устойчивость для материалов, работающих в сложных условиях. Необходимо, чтобы материал сохранял свои свойства при высоких тем-

пературах. Улучшение термической стойкости можно достичь с помощью плазмообработки базальтового волокна.

ПКМ, содержащий 1 % массовой доли измельченного базальтового волокна (ИБВ), после плазмообработки, имеет более высокую стойкость к повышенным температурам. Так, температура начала потери массы образца с плазменно-обработанными базальтовыми волокнами составляет 241 °С (табл. 6). При этом необходимо отметить, что увеличение температуры начала потери массы образца с плазменно-обработанными базальтовыми волокнами на

27 °С по сравнению с ненаполненным образцом и на 17 °С по сравнению с образцом без обработки базальтовыми волокнами свидетельствует о повышении термической стабильности композиционного материала. Выявленная закономерность указывает на увеличение степени взаимодействия между базальтовыми волокнами и полимерной матрицей в результате применения плазменной обработки. Этот факт способствует улучшению теплостойкости и долговечности полиуретанового композита, что существенно расширяет его потенциал в инженерных и технических приложениях.

Таблица 6

Результаты анализа потери массы образцов ПКМ, оцененные по термогравиметрии

БВ, % масс.	Обработка БВ	Значение температур (°С) при потерях массы (%)					
		T _{нач.}	5	10	25	50	T _{кон}
0,0	–	214	260	295	316	331	387
1,0	–	224	259	287	307	346	390
1,0	Плазмой	241	266	291	310	325	402

Выводы

В данной работе проведено исследование образцов полимерных композиционных материалов, армированных базальтовым волокном с содержанием до 10 % масс.

Для улучшения адгезионной связи в системе полимер – наполнитель базальтовое волокно подвергали плазмообработке низкочастотным емкостным разрядом. Методом вытягивания жгута базальтового волокна из полиуретановой матрицы показано увеличение нагрузки на 25 %.

Кинетика процесса отверждения ПКМ изучена методом титрования по расходу NCO-групп и «на отлип», которые показала, что скорость отверждения увеличивается при содержании наполнителя.

В результате исследования физико-механических свойств композиционных материалов с применением добавок в виде 1 % масс. измельченных базальтовых волокон было установлено, что образцы, содержащие указанное наполнение, демонстрируют значительное усиление в прочности при испытании на растяжение до 30,1 МПа, превышая характеристики ненаполненных аналогов на 30 %.

Установлено, что плазмообработка наполнителя – базальтового волокна оказывает положительное влияние, улучшая адгезию в системе волокно-полимер. Как следствие, наблюдается повышение комплекса прочностных показателей

образцов ПКМ, армированных плазмобработанным БВ по сравнению с аналогом, наполненным волокном без плазмообработки. При этом лучшие показатели прочности достигнуты для образца с содержанием БВ 1,0 по массе.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Fiore, V. A review on basalt fibre and its composites / V. Fiore, T. Scalici, G. Di Bella, A. Valenza // Composites Part B: Engineering. – 2015. – Vol.74. – P.74–94.
2. Subagia, I. A. Mechanical performance of multiscale basalt fiber-epoxy laminates containing tourmaline micro/nano particles / I.A. Subagia, L.D. Tijing, Y. Kim, C. Kim, F P. Vista, H.K. Shon // Composites Part B: Engineering. – 2014. – Vol.58. – P.611–617.
3. Scalici, T. Mechanical properties of basalt fiber reinforced composites manufactured with different vacuum assisted impregnation techniques / T. Scalici, G. Pitarresi, D. Badagliacco, V. Fiore, A. Valenza // Composites Part B: Engineering. – 2016. – Vol.104. – P.35–43.
4. Chowdhury, I. R. Analysis of failure modes for a non-crimp basalt fiber reinforced epoxy composite under flexural and interlaminar shear loading / I.R. Chowdhury, N.H. Nash, A. Portela, N.P. O'Dowd, A.J. Comer // Composite Structures. – 2020. – Vol.245. – P.112317.
5. Raajeshkrishna, C. R. Thermomechanical characterization and morphological analysis of nano basalt reinforced epoxy nanocomposites / C.R. Raajeshkrishna, P. Chandramohan, V.S. Saravanan // International Journal of Polymer Analysis and Characterization. – 2020. – Vol.25, No.4. – P.216–226.
6. He, J. Tensile mechanical properties and failure modes of a basalt fiber/epoxy resin composite material / J. He, J. Shi, X. Cao, Y. Hu // Advances in civil engineering. – 2018. – Vol.2018. – P.123

7. Zhang, H. Tensile mechanical properties of basalt fiber reinforced polymer composite under varying strain rates and temperatures / H. Zhang, Y. Yao, D. Zhu, B. Mobasher, L. Huang // *Polymer Testing*. – 2016. – Vol.51. – P.29–39.
8. Sim, V. Buckling resistance of basalt fiber reinforced polymer infill panel subjected to elevated temperatures / V. Sim, W.Y. Jung // *International Journal of Structural and Construction Engineering*. – 2017. – Vol.11, No.10. – P.1413–1416.
9. Wang, Y. Mechanical and tribological enhancement of polyoxymethylene-based composites with long basalt fiber through melt pultrusion / Y. Wang, X. Wang, D. Wu // *Composite Interfaces*. – 2016. – Vol.23, No.8. – P.743–761.
10. Akinci, A. Wear behavior of basalt filled low density polyethylene composites / A. Akinci, S. Yilmaz, U. Sen // *Applied Composite Materials*. – 2012. – Vol.19, No.3-4. – P.499–511.
11. Bredikhin, P. Preparation of Basalt Incorporated Polyethylene Composite with Enhanced Mechanical Properties for Various Applications / P. Bredikhin, Y. Kadykova, I. Burmistrov, T. Yuditseva, I. Ilinykh, A. Kupava // *MATEC Web of Conferences*. EDP Sciences. – 2017. – Vol.96. – P.100–108.
12. Arslan, C. The effects of silane coupling agents on the mechanical properties of basalt fiber reinforced poly (butylene terephthalate) composites / C. Arslan, M. Dogan // *Composites Part B: Engineering*. – 2018. – Vol.146. – P.145–154.
13. Coughlin, N. Development and mechanical properties of basalt fiber-reinforced acrylonitrile butadiene styrene for in-space manufacturing applications / N. Coughlin, B. Drake, M. Fjerstad, E. Schuster, T. Waage, A. Weerakkody, T. Letcher // *Journal of Composites Science*. – 2019. – Vol.3, No.3. – P.89.
14. Абдуллин, И. Ш. Высокочастотная плазменная обработка в динамическом вакууме капиллярно-пористых материалов. Теория и практика применения / И. Ш. Абдуллин, Л. Н. Абуталипова, В. С. Желтухин, И. В. Красина. – Казань: Изд-во КГУ, 2004. – 348 с.
15. Amerkhanova, G. I. Basalt fiber and its application in polymer composite materials / G.I. Amerkhanova, E.A. Kiyachenko, L.A. Zenitova // *Butlerov Communications A*. – 2021. – Vol.2, No.3. – P.10–15.
16. Кулевцов, Г. Н. Повышение эффективности использования сырья, полуфабриката, отходов и вспомогательных материалов кожевного производства с применением низкотемпературной плазмы / Г. Н. Кулевцов, Л. Р. Джанбекова, И. Ш. Абдуллин, В. С. Желтухин, И. В. Красина, Э. Ф. Вознесенский. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008. – 260 с.
17. Кудинов, В. В. Влияние компонентов на свойства полимерных композиций материалов / В. В. Кудинов, Н. В. Корнеева, И. К. Крылов. – М.: Наука, 2021. – С. 134.
18. Амерханова, Г. И. Исследование влияния плазмы высокочастотного разряда пониженного давления на свойства базальтовой ленты / Г. И. Амерханова, А. И. Хацринов, Л. А. Зенитова // *Вестник технологического университета*. – 2018. – Т. 21, № 1. – С. 34–37.
3. Scalici, T. Mechanical properties of basalt fiber reinforced composites manufactured with different vacuum assisted impregnation techniques / T. Scalici, G. Pitarresi, D. Badagliacco, V. Fiore, A. Valenza // *Composites Part B: Engineering*. – 2016. – Vol.104. – P.35–43.
4. Chowdhury, I.R. Analysis of failure modes for a non-crimp basalt fiber reinforced epoxy composite under flexural and interlaminar shear loading / I.R. Chowdhury, N.H. Nash, A. Portela, N.P. O'Dowd, A.J. Comer // *Composite Structures*. – 2020. – Vol.245. – P.112317.
5. Raajeshkrishna, C.R. Thermomechanical characterization and morphological analysis of nano basalt reinforced epoxy nanocomposites / C.R. Raajeshkrishna, P. Chandramohan, V.S. Saravanan // *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. – 2020. – Vol.25, No.4. – P.216–226.
6. He, J. Tensile mechanical properties and failure modes of a basalt fiber/epoxy resin composite material / J. He, J. Shi, X. Cao, Y. Hu // *Advances in civil engineering*. – 2018. – Vol.2018. – P.123.
7. Zhang, H. Tensile mechanical properties of basalt fiber reinforced polymer composite under varying strain rates and temperatures / H. Zhang, Y. Yao, D. Zhu, B. Mobasher, L. Huang // *Polymer Testing*. – 2016. – Vol.51. – P.29–39.
8. Sim, V. Buckling resistance of basalt fiber reinforced polymer infill panel subjected to elevated temperatures / V. Sim, W.Y. Jung // *International Journal of Structural and Construction Engineering*. – 2017. – Vol.11, No.10. – P.1413–1416.
9. Wang, Y. Mechanical and tribological enhancement of polyoxymethylene-based composites with long basalt fiber through melt pultrusion / Y. Wang, X. Wang, D. Wu // *Composite Interfaces*. – 2016. – Vol.23, No.8. – P.743–761.
10. Akinci, A. Wear behavior of basalt filled low density polyethylene composites / A. Akinci, S. Yilmaz, U. Sen // *Applied Composite Materials*. – 2012. – Vol.19, No.3-4. – P.499–511.
11. Bredikhin, P. Preparation of Basalt Incorporated Polyethylene Composite with Enhanced Mechanical Properties for Various Applications / P. Bredikhin, Y. Kadykova, I. Burmistrov, T. Yuditseva, I. Ilinykh, A. Kupava // *MATEC Web of Conferences*. EDP Sciences. – 2017. – Vol.96. – P.100–108.
12. Arslan, C. The effects of silane coupling agents on the mechanical properties of basalt fiber reinforced poly (butylene terephthalate) composites / C. Arslan, M. Dogan // *Composites Part B: Engineering*. – 2018. – Vol.146. – P.145–154.
13. Coughlin, N. Development and mechanical properties of basalt fiber-reinforced acrylonitrile butadiene styrene for in-space manufacturing applications / N. Coughlin, B. Drake, M. Fjerstad, E. Schuster, T. Waage, A. Weerakkody, T. Letcher // *Journal of Composites Science*. – 2019. – Vol.3, No.3. – P.89.
14. Abdullin, I.Sh. High-frequency plasma treatment of capillary-porous materials in dynamic vacuum. Theory and practice of application / I.Sh. Abdullin, L.N. Abutalipova, V.S. Zheltukhin, I.V. Krasina. – Kazan: KSU Publishing House, 2004. – 348 p.
15. Amerkhanova, G.I. Basalt fiber and its application in polymer composite materials / G.I. Amerkhanova, E.A. Kiyachenko, L.A. Zenitova // *Butlerov Communications A*. – 2021. – Vol.2, No.3. – P.10–15.
16. Kulevtsov, G.N. Increasing the efficiency of using raw materials, semi-finished products, waste and auxiliary materials of tanning production using low-temperature plasma / G.N. Kulevtsov, L.R. Dzhanbekova, I.Sh. Abdullin, V.S. Zheltukhin, I.V. Krasina, E.F. Voznesensky. Kazan: Kazan Publishing House. state Technol Univ., 2008. – 260 p.

REFERENCES

17. *Kudinov, V.V.* Influence of components on the properties of polymer compositions of materials / V.V. Kudinov, N.V. Korneeva, I.K. Krylov. – M.: Nauka, 2021. – p.134.

18. *Amerkhanova, G.I.* Study of the influence of low-

pressure high-frequency discharge plasma on the properties of basalt tape / G.I. Amerkhanova, A.I. Khatsrinov, L.A. Zenitova // Bulletin of the Technological University. – 2018. – T.21, No. 1. – P.34-37.

G. I. Amerkhanova, E. A. Kiyanenko, L. A. Zenitova

**RESEARCH OF PHYSICAL AND CHEMICAL DEPENDENCIES
IN A COMPOSITE SYSTEM BASED ON POLYURETHANE,
REINFORCED PLASMA TREATED BASALT FIBER**

Kazan National Research Technological University

Abstract. Studies of physical and chemical properties of polymer composite material reinforced with basalt fiber have been carried out. Cast polyurethane based on SKU-PFL-100 prepolymer was used as a polymer.

When evaluating the influence of the degree of basalt fiber filling on the complex of physical and mechanical parameters of the polymer composite material, it was revealed that the tensile strength increases up to 10 wt % reinforcement compared to the unfilled analog.

Exposure of the basalt fiber to high-frequency plasma of reduced pressure had an effect on the increase of adhesion in the polymer-fiber system. The study of adhesion interaction between fiber and polymer matrix by pulling polyurethane basalt fibers woven into a bundle revealed that the value of applied load increased by 25 %.

It is revealed that the best performance was achieved when reinforcing polyurethane with basalt fiber in the amount of 1 wt % – the tensile strength of the material increased by 60 % for samples with fiber preplasma treatment and by 30 % for samples with basalt fiber without preplasma treatment.

Keywords: polyurethane, basalt fiber, polymer composite material, reinforcement, fiber plasma treatment