



**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА**

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра химической технологии и новых материалов

На правах рукописи

Кузьмин Константин Львович

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ПОВЕРХНОСТНОЙ
МОДИФИКАЦИИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ВОЛОКОН**

Специальность 02.00.21 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

**на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

МОСКВА - 2017

Работа выполнена на кафедре химической технологии и новых материалов химического факультета Федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Научный руководитель: **Лазорьяк Богдан Иосипович**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Бакланова Наталья Ивановна**
доктор химических наук, старший научный сотрудник
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН), г. Новосибирск

Михайленко Наталия Юрьевна
кандидат технических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева), г. Москва

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский технологический университет» (МИРЭА, МГУПИ, МИТХТ), г. Москва

Защита состоится «17» марта 2017 г. в 15 часов 00 минут на заседании Диссертационного совета по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет, аудитория 446.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова и на сайте химического факультета (<http://www.chem.msu.ru>). Текст автореферата размещен на сайте ВАК России (<http://vak.ed.gov.ru>).

Автореферат разослан «___» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.001.51,
кандидат химических наук



Хасанова Н.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Интерес к изучению полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе базальтовых волокон обусловлен их уникальными термическими (высокая температура применения) и механическими (высокие значения модуля упругости и прочности, твердость, износостойкость) характеристиками. В последние годы особый интерес представляет получение высокомодульных и высокопрочных волокон для ПКМ, которые могут быть использованы в авиастроении, строительстве и ветряной энергетике [1].

Физико-механические характеристики ПКМ напрямую зависят от механических свойств волокнистого наполнителя. Базальтовые волокна имеют более высокие показатели прочности и модуля упругости, чем широко используемое в настоящее время стекловолокно марки Е, однако уступают по этим показателям дорогим волокнам из S-стекла. Развитие технологии получения базальтовых непрерывных волокон (БНВ) сдерживается по двум причинам: высокой способности к кристаллизации базальтовых расплавов и значительной флуктуации химического и фазового состава горных пород даже в рамках одного месторождения. Оба эти фактора в значительной мере ограничивают температурный интервал получения базальтовых волокон, что в свою очередь приводит к занижению их механических свойств и удорожанию конечного продукта [2]. Существует два относительно простых в применении и не приводящих к повреждению материала метода для улучшения механических свойств стекла: термическая закалка и ионный обмен [3]. Однако применение данных методов к стеклянным волокнам практически не отражено в литературе.

Закономерности «состав-свойства» для трех- и четырехкомпонентных алюмосиликатных систем изучены достаточно хорошо [6, 7, 8]. Эти результаты позволяют управлять свойствами алюмосиликатных систем путем модификации их химического состава. Особый интерес представляет изучение структуры стекол. Катионы металлов играют существенную структурообразующую роль в оксидных стеклах, что позволяет им оказывать влияние на физико-химические свойства стекол. В работе [9] предложено описывать структуру силикатных стекол с позиции определения локального окружения катионов и соотношения мостиковых и немостиковых атомов кислорода. Данный подход получил широкое распространение при исследовании объемных стекол, но не применяется для установления зависимостей «состав-структура-свойства» в стекловолокнах. По этой причине исследование влияния химического состава на свойства базальтовых стекол и волокон представляется важным как с научной, так и с прикладной точек зрения.

Немаловажным фактором, определяющим механические свойства ПКМ, армированных волокнистым наполнителем, является величина адгезионной прочности. Значительный интерес со стороны ведущих лабораторий по изучению свойств ПКМ представляет разработка методов поверхностной модификации армирующих наполнителей перед изготовлением ПКМ [10]. Величина адгезионной прочности в

значительной степени определяется состоянием поверхности склеиваемых веществ. Разработка методов поверхностной модификации базальтовых волокон является многообещающим подходом для увеличения адгезионной прочности соединения «волокно-матрица».

Цель работы состояла в определении влияния химического состава и состояния поверхности базальтовых волокон на их механическую прочность и адгезию к полимерному связующему.

Поставленная цель включала несколько задач:

- определение влияния модификации химического состава базальтовой шихты на условия получения базальтовых стекол и волокон, исследование их структуры и прочностных характеристик;
- определение влияния модификации поверхности базальтовых волокон на механические свойства и адгезионную прочность соединения «волокно-матрица»;
- получение полимерных композиционных материалов на основе модифицированных базальтовых волокон и определение их механических свойств.

Научная новизна.

- Определены зависимости механических свойств базальтовых волокон от содержания и соотношения в них сеткообразующих оксидов и оксидов модификаторов.
- Проведен анализ характера возникновения микро- и нано неоднородностей на поверхности базальтовых волокон на стадии формования.
- Разработаны методы модификации поверхности волокон на нано- и микро уровне с целью «залечивания» поверхностных дефектов.
- Впервые использован метод ионного обмена для упрочнения волокон.
- Разработана методика нанесения наногибридного покрытия на поверхность базальтовых волокон.

Практическая значимость работы. Экспериментальные данные по влиянию химического состава и дополнительной поверхностной модификации базальтовых волокон являются основой для разработки рекомендаций по оптимизации условий их получения и дополнительной обработки с целью улучшения механических характеристик (прочности на разрыв и модуля упругости), а также ПКМ на основе модифицированных волокон и тканей.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Характер влияния модификации химического состава оксидами лития, натрия, магния и цинка на условия получения базальтовых волокон.
2. Выявленные закономерности «состав-структура-свойства» в базальтовых стеклах и волокнах.
3. Схемы модификации поверхности базальтовых волокон методом ионного обмена, растворами неорганических кислот, а также наногибридным покрытием.

Апробация работы и публикации.

Основные результаты работы доложены на XXI-XXIII Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2014» (Москва, 2014), «Ломоносов-2015» (Москва, 2015), «Ломоносов-2016» (Москва, 2016), 2-ом международном симпозиуме по стекловолкну (Германия, 2014), 16-ой европейской конференции по композиционным материалам «ЕССМ-16» (Испания, 2014).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 2 статьи и тезисы 5 докладов на конференциях.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, восьми глав экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы, изложенных на 148 страницах. Работа содержит 78 рисунков и 17 таблиц, библиография включает 177 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели исследования и основные результаты, выносимые на защиту.

В **литературном обзоре** систематизированы и обобщены современные данные по изучению физико-химических свойств базальтовых волокон, а также полимерных композиционных материалов на их основе. Особое внимание в литературном обзоре уделено работам, посвященным изучению влияния химического состава и структуры поверхности на свойства алюмосиликатных стекол и волокон на их основе. Рассмотрены основные виды полимерных связующих и факторы, влияющие на адгезионную прочность соединения «волокно-матрица».

Экспериментальная часть состоит из 8 частей, в которых представлены данные по получению базальтовых стекол и волокон, а также ПКМ на их основе. Описаны методики модификации поверхности базальтовых волокон методом ионного обмена, растворами неорганических кислот и силановых аппретов, а также гибридным покрытием на основе наночастиц SiO₂. Результаты исследования физико-химических свойств базальтовых волокон методами рентгенофазового (РФА) и дифференциального термического анализа (ДТА), электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии. Прочность и модуль упругости волокон определяли в соответствии с ISO 5079. Физико-механические свойства ПКМ на основе модифицированных базальтовых тканей определяли в соответствии со стандартами ASTM.

Получение непрерывных базальтовых волокон с модифицированным химическим составом.

Базальтовые стекла готовили на основе андезито-базальта Сильцевского месторождения (Карпаты, Украина). Горную породу сначала дробили, а затем измельчали на шаровой мельнице до состояния мелкодисперсного порошка. Стекла с модифицированным химическим составом получали добавлением к шихте карбонатов

натрия и лития, а также оксидов магния и цинка марки «х.ч.» в необходимом соотношении. Температурный режим варки стекла состоял из 3 этапов: быстрый нагрев шихты в платиновом тигле до 1100°C, медленный нагрев в интервале 1100-1600°C, выдержка в течение 36 часов при температуре 1600°C. Медленный нагрев необходим для предотвращения бурного выделения газов неразложившихся компонентов шихты. Закалку полученных стекол проводили путем быстрого выливания стекломассы в воду. Все полученные стекла исследовали методом рентгенофазового анализа. На основании полученных результатов сделан вывод о том, что все образцы полученных стекол являются аморфными. Химический состав полученных стекол представлен в таблице 1. Химический состав стекол на основе природного базальта (состав BCF) и базальта, модифицированного оксидами магния, цинка и натрия, определен методом рентгенофлуоресцентного анализа, остальные составы рассчитаны теоретически.

Таблица 1 - Химический состав полученных стекол в мол. %, плотность (ρ), температура стеклования (T_g).

| Образец | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | Li ₂ O | ZnO | ρ , кг/м ³ | T_g , °C |
|-------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|---------|----------------|------------------|-------------------|-------------------|----------------|----------------------------|------------|
| BCF | 63.6(6) | 10.2(3) | 0.9(1) | 5.2(2) | 12.0(3) | 4.7(2) | 1.2(1) | 2.2(2) | 0 | 0 | 2649(1) | 678(2) |
| Li6 | 59.7(6) | 9.6(3) | 0.9(1) | 4.9(2) | 11.3(3) | 4.4(2) | 1.1(1) | 2.0(2) | 6.0 | 0 | 2654(1) | 614(2) |
| Li10 | 57.2(6) | 9.2(3) | 0.8(1) | 4.7(2) | 10.8(3) | 4.2(2) | 1.1(1) | 1.9(2) | 10.0 | 0 | 2651(1) | 572(2) |
| Li14 | 54.6(6) | 8.8(3) | 0.8(1) | 4.5(2) | 10.3(3) | 4.0(2) | 1.0(1) | 1.8(2) | 14.0 | 0 | 2638(1) | 563(2) |
| Na6 | 61.0(6) | 9.8(3) | 0.9(1) | 5.0(2) | 11.5(3) | 4.5(2) | 1.1(1) | 6.0(2) | 0 | 0 | 2653(1) | 665(2) |
| Na10 | 58.4(6) | 9.4(3) | 0.9(1) | 4.8(2) | 11.0(3) | 4.3(2) | 1.1(1) | 10.0(2) | 0 | 0 | 2642(1) | 645(2) |
| Na14 | 55.8(6) | 9.0(3) | 0.8(1) | 4.6(2) | 10.5(3) | 4.1(2) | 1.0(1) | 13.8(2) | 0 | 0 | 2635(1) | 597(2) |
| Mg5 | 60.6(6) | 9.7(3) | 0.9(1) | 4.6(2) | 11.5(3) | 9.5(2) | 1.1(1) | 2.1(2) | 0 | 0 | 2682(1) | 681(2) |
| Mg10 | 57.4(6) | 9.2(3) | 0.8(1) | 4.3(2) | 10.8(3) | 14.3(2) | 1.1(1) | 1.9(2) | 0 | 0 | 2699(1) | 679(2) |
| Mg15 | 54.3(6) | 8.7(3) | 0.8(1) | 4.1(2) | 10.2(3) | 19.1(2) | 1.0(1) | 1.8(2) | 0 | 0 | 2717(1) | 678(2) |
| Zn5 | 60.5(6) | 9.7(3) | 0.9(1) | 5.0(2) | 11.4(3) | 4.5(2) | 1.1(1) | 2.0(2) | 0 | 4.8(2) | 2692(1) | 676(2) |
| Zn10 | 56.8(6) | 9.3(3) | 0.9(1) | 4.8(2) | 10.9(3) | 4.3(2) | 1.1(1) | 2.0(2) | 0 | 10.1(2) | 2810(1) | 674(2) |
| Zn15 | 53.3(6) | 8.9(3) | 0.8(1) | 4.6(2) | 10.4(3) | 4.1(2) | 1.0(1) | 1.9(2) | 0 | 15.0(2) | 2903(1) | 656(2) |

Получение непрерывного волокна проводили на лабораторной установке. Для этого полученное стекло дробили и помещали в платиновый тигель с 4 фильерами. После этого тигель нагревали в печи со скоростью 500°C/час до температуры 1100°C в автоматическом режиме, далее 300°C/час до появления на фильере капли расплава.

Для всех образцов определены температуры верхнего и нижнего предела получения волокна (рисунок 1). Температура нижнего предела получения волокна ($T_{н.п.п.в.}$) - температура, при которой волокно диаметром до 20 мкм вытягивается без обрыва в

течение 30 минут, а температура верхнего предела получения волокна ($T_{в.п.п.в.}$) - температура затекания фильерного поля тигля, при которой дальнейшее получение волокна невозможно. Температура верхнего предела получения волокна, модифицированного оксидами щелочных металлов, составила приблизительно 1500°C , а температурный интервал получения около 70°C .

Одним из критериев оценки пригодности базальтовой породы при получении волокон является температурный интервал выработки. Как показано на рисунке 1 добавление 10 мол. % Li_2O или 6 мол. % Na_2O приводит к существенному расширению температурного интервала получения волокон от 70 до 210°C и от 70 до 160°C , соответственно. Увеличение содержания оксидов щелочных металлов до 14 мол. % приводит к снижению температуры нижнего предела получения волокна с 1430 (BCF) до 1200°C (Li14) и до 1260°C (Na14). Добавки оксидов цинка и магния не приводят к существенным изменениям технологических параметров получения волокон. Значения температурных интервалов выработки волокон варьируются в пределах погрешности измерения.

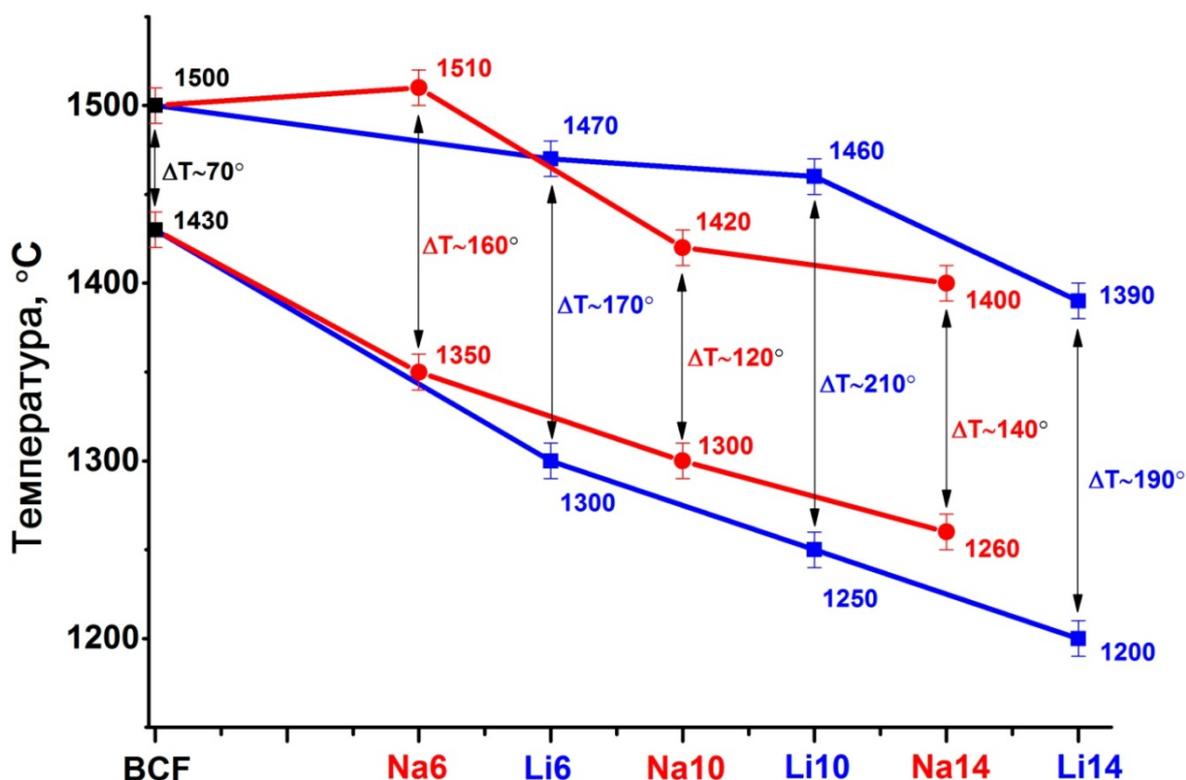


Рисунок 1 - Температурные интервалы получения волокон с различным содержанием Li_2O (синие линии) и Na_2O (красные линии).

Исследование структуры и физико-химических свойств базальтовых стекол и волокон с модифицированным химическим составом.

Одним из основных факторов, влияющих на свойства волокнистого армирующего наполнителя, является химический состав. Серии образцов базальтовых волокон с модифицированным химическим составом (Li_2O , Na_2O , MgO и ZnO) представлены в таблице 1. Плотность полученных волокон увеличивается с добавлением оксидов

щелочных металлов до 6 мол. %. Увеличение плотности связано с внедрением оксидов модификаторов, которые заполняют пустоты в кремнекислородном каркасе, при этом увеличивается масса на единицу объема. Высокое содержание оксидов щелочных металлов (14 мол. %) приводит к разрыхлению структуры стекла за счет разрыва Si–O–Si связей и увеличения числа немостиковых атомов кислорода (НМК). Катионы щелочных металлов взаимодействуют с мостиковыми атомами кислорода, уменьшают связность структуры стекла за счет образования концевых связей Si–O–M, где M = Li, Na. При этом в структуре стекла происходит трансформация элементарных структурных единиц Q^3 в Q^2 , а также Q^2 единиц до Q^1 (Q^n , где n - число мостиковых атомов кислорода). Катионы модификаторов неупорядоченно распределяются в структуре стекла и способствуют снижению степени полимеризации. Однако локализованное взаимодействие катионов модификаторов с кремнекислородным каркасом способствует образованию листовых и цепочечных структур. Таким образом, добавки оксидов щелочных металлов способствуют деполимеризации структуры стекла и приводят к снижению плотности.

Температура стеклования (T_g) напрямую связана с изменением химического состава базальтового стекла. Увеличение числа НМК приводит к снижению температуры стеклования и вязкости силикатных расплавов [11]. Отмечается уменьшение температуры стеклования базальтовых стекол при добавлении оксидов щелочных металлов (таблица 1). Добавление оксидов щелочных металлов уменьшает степень связности кремнекислородного каркаса и, как следствие, приводит к уменьшению термической стабильности базальтовых волокон.

Аналогичная тенденция в изменении термических свойств наблюдается для образцов базальтовых стекол, модифицированных оксидом цинка. С увеличением содержания ZnO, значения T_g базальтовых волокон уменьшаются из-за образования новых Zn–O связей. Прочность новообразованных связей значительно меньше, чем Si–O–Si связей в структуре стекла, что приводит к наблюдаемому снижению T_g .

Добавление оксида магния не приводит к значительному изменению температуры стеклования. Помимо степени связности структуры стекла, температура стеклования связана как с прочностью связи атомов кислорода с катионом сеткообразователем, а также с катионом модификатором. Добавление MgO уменьшает степень полимеризации структуры стекла, но в то же время MgO имеет сильную ионную связь, которая приводит к упрочнению кремнекислородного каркаса. Конкуренция двух данных эффектов приводит к постоянству значений температуры стеклования базальтовых стекол, модифицированных оксидом магния, как это было отмечено в [7].

Кроме того, распределение катионов модификаторов и число НМК в силикатной системе оказывает сильное влияние на спектроскопические свойства базальтовых стекол. Данные, полученные после разложения на составляющие широкой области ИК-спектров базальтовых стекол, модифицированных Li_2O и Na_2O , представлены в таблице 2. Добавление оксидов лития и натрия вызывает сдвиг составляющих высокочастотной

области ИК-спектра в область низких частот, что свидетельствует об уменьшении числа структурных единиц с высокой степенью полимеризации.

Таблица 2 - Характеристические частоты ИК-спектров.

| Образец | Si-O-Si (см ⁻¹) | Si-O-Al (см ⁻¹) | Si-O- (см ⁻¹) |
|---------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| BCF | 905 | 999 | 1128 |
| Li6 | 896 | 977 | 1095 |
| Li10 | 893 | 979 | 1080 |
| Li14 | 889 | 968 | 1084 |
| Na6 | 901 | 984 | 1097 |
| Na10 | 889 | 971 | 1105 |
| Na14 | 880 | 957 | 1087 |

В противоположность деполимеризации кремнекислородного каркаса, при добавлении оксидов щелочных металлов НМК могут переходить в МК, за счет образования тетраэдров AlO_4^{5-} [12]. В стеклах с высоким содержанием оксидов щелочных металлов алюминий находится в основном в тетраэдрической координации, образуя алюмосиликатный каркас вместе с тетраэдрами SiO_4^{4-} . В такого рода стеклах образуются области с высокополимеризованной структурой,

состоящей из SiO_4^{4-} и AlO_4^{5-} тетраэдров с четырьмя мостиковыми связями. Результаты рентгенофазового анализа (рисунок 2) подтверждают, что добавки щелочных металлов вызывают изменение структуры стекла с образованием высокополимеризованных структур, таких как алюмосиликат лития $LiAl(Si_2O_6)$ и нефелин $(Na,K)(AlSiO_4)LiAl(Si_2O_6)$. В результате базальтовые стекла имеют локальную микронеоднородную структуру, состоящую из высокополимеризованных алюмосиликатных групп и структурных единиц с низкой степенью полимеризации.

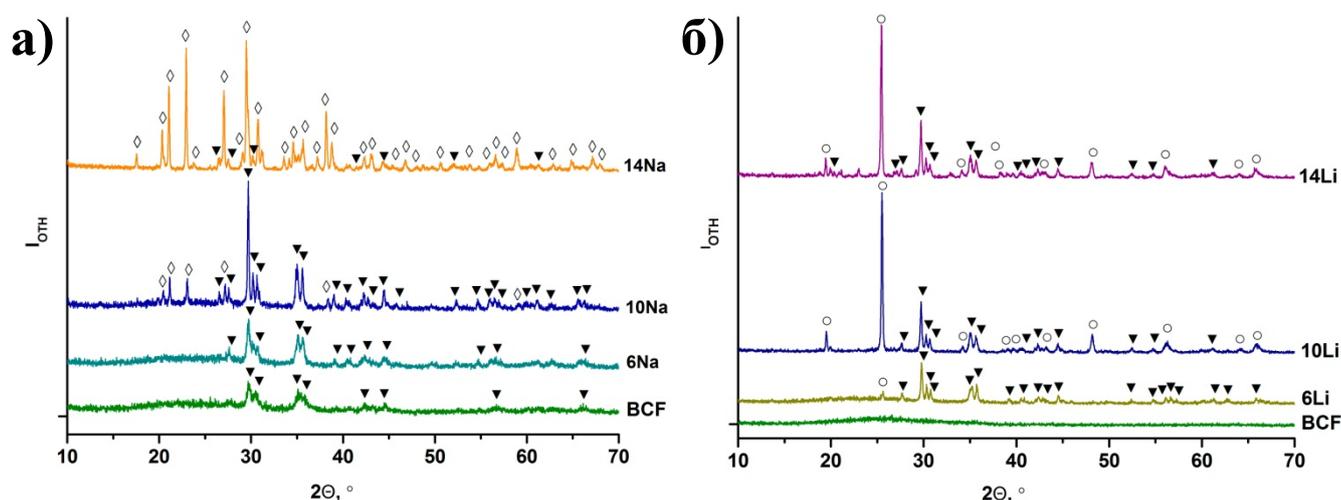


Рисунок 2 - Рентгенограммы базальтовых стекол с различным содержанием а) Na_2O , отожженных на воздухе при $800^\circ C$ в течение 24 часов (∇ - пироксен, \diamond - нефелин), б) Li_2O , отожженных на воздухе при $700^\circ C$ в течение 24 часов (∇ - пироксен, \circ - алюмосиликат лития).

Характер изменений, происходящих в структуре Mg- и Zn-модифицированных базальтовых волокон, исследован методом ЯМР спектроскопии при вращении под магическим углом (рисунок 3). Положение пиков в ^{29}Si ЯМР спектрах изменяется незначительно с изменением химического состава базальтовых волокон. Химический

сдвиг в ^{29}Si ЯМР спектрах смещается в более отрицательную область с увеличением числа МК от 0 до 4 (от Q^0 до Q^4). Согласно полученным данным, смещение пика в сторону менее отрицательных значений, как это видно на рисунке 3а, соответствует снижению степени полимеризации структуры стекла при увеличении содержания MgO и ZnO . При этом атомы алюминия, находящиеся в октаэдрическом окружении, переходят в тетраэдрическое окружение. На рисунке 3б показано, что Al^{3+} находится в четырех- и шести-координационном состоянии, а также соотношение Al^{IV} и Al^{VI} зависит от химического состава стекла. Представленные результаты позволяют предположить, что введение оксидов магния и цинка в структуру базальтовых стекол приводит к стабилизации заряда структурных единиц Al^{IV} . Благодаря донорно-акцепторным связям образуются ZnO_4^{6-} и AlO_4^{5-} тетраэдры, которые изоморфно встраиваются в кремнекислородную сетку. При этом анионная сетка образует непрерывный трехмерный каркас.

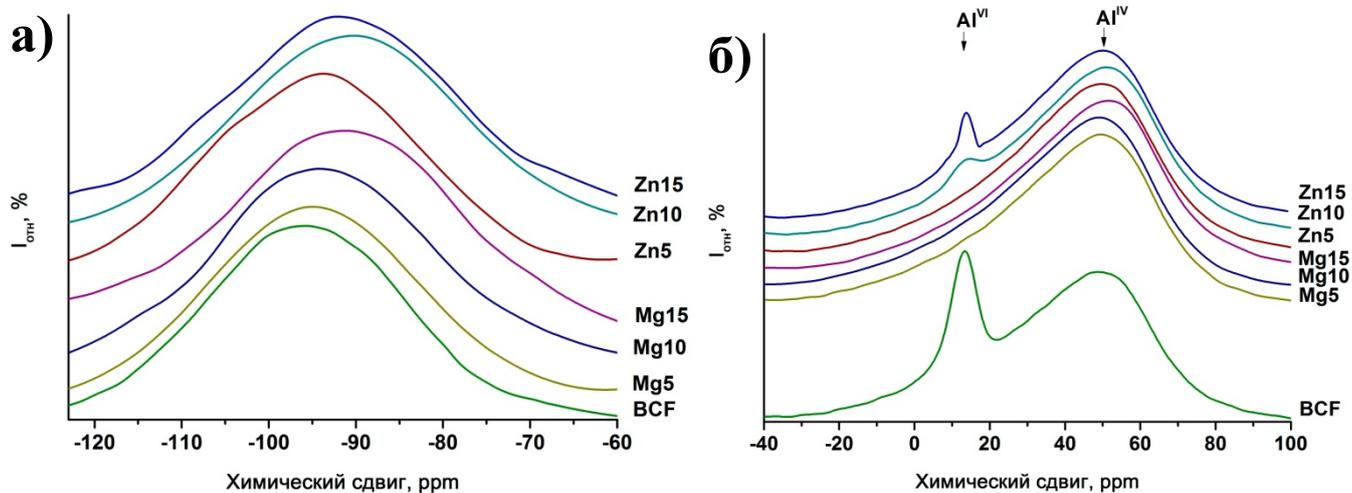


Рисунок 3 - а) ^{29}Si и б) ^{27}Al ЯМР спектры базальтовых стекол, модифицированных оксидами магния и цинка.

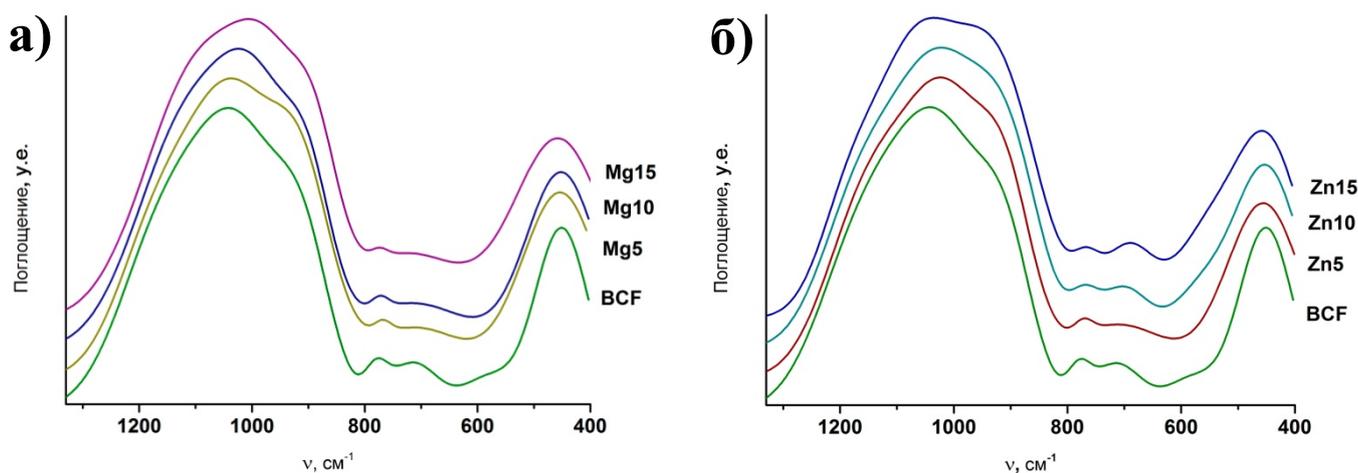


Рисунок 4 - ИК-спектры базальтовых стекол составов а) Mg5-Mg15 и б) Zn5-Zn15.

Результаты ^{27}Al ЯМР и ИК-спектроскопии показывают, что в образцах с высоким содержанием ZnO (образцы Zn10 и Zn15) число групп AlO_6^{9-} возрастает. Методом рентгенофазового анализа показано, что основным продуктом кристаллизации базальтовых стекол, модифицированных оксидом цинка, является шпинельная фаза

Zn(Al,Fe)O₄. В работе [11] отмечается существование разупорядочения между Zn²⁺ и (Al³⁺Fe³⁺) в синтетических шпинелях ZnFe_xAl_{2-x}O₄. В данном типе шпинели алюминий занимает, предпочтительно, октаэдрическую, а цинк тетраэдрическую позиции. Однако, при небольшом содержании цинка происходит превращение AlO₆⁹⁻ в AlO₄⁵⁻. Данный факт также подтверждается ИК-спектроскопией, за счет увеличения интенсивности полосы 710 см⁻¹ и появления плеча в полосе около 550 см⁻¹. Данные изменения относятся к валентным колебаниям единиц AlO₆⁹⁻. Можно предположить, что при высоком содержании ZnO катионы цинка могут конкурировать с катионами алюминия в позиции сеткообразователя. При этом катионы модификаторы, такие как Na⁺ и K⁺ не будут доступны для компенсации заряда Al³⁺ в тетраэдрической позиции. В этом случае образуются тетраэдрические единицы ZnO₄⁶⁻, которые взаимодействуют с тетраэдрами SiO₄⁴⁻. Тетраэдры ZnO₄⁶⁻ включаются в структуру стекла, при этом трехкоординационные атомы кислорода связаны с тремя тетраэдрическими единицами, один с SiO₄⁴⁻ и два с ZnO₄⁶⁻ [6].

Таблица 3 - Значения параметров распределения Вейбулла и модуля Юнга.

| Образец | σ_0 , ГПа | m | R^2 | E , ГПа |
|---------|------------------|-----|-------|-----------|
| BCF | 1.7 | 6.7 | 0.96 | 54±2 |
| Mg5 | 2.3 | 8.5 | 0.98 | 59±2 |
| Mg10 | 2.4 | 8.6 | 0.98 | 60±2 |
| Mg15 | 2.9 | 8.3 | 0.97 | 61±2 |
| Zn5 | 3.2 | 8.2 | 0.95 | 72±3 |
| Zn10 | 2.1 | 7.4 | 0.98 | 68±3 |
| Zn15 | 1.7 | 7.2 | 0.96 | 62±2 |

Прочность кремнекислородного каркаса и, как следствие прочность базальтовых волокон, зависит от химического состава, степени связности структуры и локального окружения катионов сеткообразователей. На данный момент не существует универсального соотношения для установления взаимосвязи влияния химического состава на предел прочности базальтовых волокон при растяжении, так как структура стекла изменяется с изменением химического состава.

Статистическая оценка прочностных характеристик базальтовых волокон проводилась с помощью статистики Вейбулла. Результаты испытаний волокон на разрыв представлены в виде графика зависимости $\ln(\ln(\frac{1}{1-p}))$ от $\ln(\sigma)$, из которого вычислялись параметры распределения Вейбулла σ_0 и m с использованием линейной аппроксимации. Предполагается, что материал является гомогенной средой с одним типом дефектов, присутствующих в большом числе и беспорядочно распределенных по материалу. В случае присутствия двух разных типов дефектов, определяющих прочность материала, график будет иметь бимодальную форму (включать две прямые линии). σ_0 является характеристикой прочности при вероятности разрушения волокна равной 63.2 %. Параметр m - модуль Вейбулла, характеризует наклон кривой распределения прочности. Значения параметров Вейбулла σ_0 и m определены для каждого распределения и приведены в таблице 3. Было установлено, что увеличение числа катионов сеткообразователей, таких как Al^{IV}, способствует увеличению прочности базальтовых волокон. Как было показано ранее, в структуре базальтовых стекол катионы Al³⁺ существует в двух состояниях, четырех- и шестикоординированном. Алюминий в

тетраэдрическом (Al^{IV}) окружении представляет собой катион сеткообразователь, однако, алюминий в октаэдрическом (Al^{VI}) окружении является катионом модификатором. Механические свойства базальтовых волокон сильно зависят от числа катионов Al^{IV} . Отмечается увеличение механических свойств базальтовых волокон, модифицированных оксидом магния, с переходом катионов Al^{3+} из октаэдрического (BCF) в тетраэдрическое окружение (Mg5-Mg15). Введение оксида цинка в силикатную систему вызывает образование донорно-акцепторных связей, которые участвуют в формировании тетраэдров ZnO_4^{6-} , которые, в свою очередь, изоморфно встраиваются в кремнекислородный каркас и стабилизируют заряд Al^{IV} [8]. Это приводит к частичному или полному восстановлению разорванных связей Si–O, а также увеличению степени связности кремнекислородного каркаса и, как следствие, увеличению механических свойств базальтовых волокон. При добавлении 10 мол. % ZnO или более происходит уменьшение степени связности структуры и уменьшение числа Al^{IV} . Таким образом, предел прочности на разрыв и модуль Юнга уменьшается для этих образцов.

Метод ионного обмена заключается в изменении химического состава поверхностного слоя материала, что делает его отличным от объемного состава, путем обмена меньших ионов натрия на более крупные ионы калия из расплавленной соли при температурах выше, чем температура плавления KNO_3 , но ниже, чем температура стеклования волокон [9]. Ионный обмен проводился для волокон диаметром 10-12 мкм в расплаве KNO_3 марки «х.ч.». Соль насыпали в ванночку из нержавеющей стали и помещали в нее отобранные волокна. Ванночку помещали в муфельную печь и нагревали со скоростью $5^\circ C/мин$ до необходимой температуры, а затем выдерживали в течение 15, 30 и 90 минут. Обработанные волокна промывали большим количеством дистиллированной воды до полного удаления нитрата калия с их поверхности. После этого волокна высушивали в сушильном шкафу в течение 1 часа при температуре $105^\circ C$.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX-анализ) определено изменение химического состава базальтовых волокон после ионного обмена. Согласно результатам анализа, содержание основных компонентов остается постоянным, кроме оксидов щелочных металлов. Однако суммарное содержание оксидов щелочных металлов после ионного обмена остается неизменным. Отмечается, что ионы калия могут проникать на глубину от 1 мкм до 2.5 мкм в зависимости от химического состава волокон и времени выдержки при температуре $400^\circ C$.

Механические свойства BCF без добавок оксидов щелочных металлов изменяются незначительно после погружения в солевой расплав. Незначительные изменения механических свойств базальтовых волокон без добавок оксидов щелочных металлов связаны с отсутствием достаточного числа ионов, обменивающихся в поверхностном слое. Однако прочность базальтовых волокон при растяжении, содержащих 6-10 мол. % оксидов щелочных металлов, значительно увеличивается после ионного обмена. Химическая обработка в расплаве нитрата калия при $400^\circ C$ в течение 15 минут приводит к одномодальному распределению прочности базальтового волокна с коэффициентом

линейной регрессии R^2 близким к единице (рисунок 5). Существенное увеличение прочности базальтовых волокон после ионообменного упрочнения наблюдается для всех образцов, за исключением образца Na14. После ионного обмена предел прочности на разрыв волокон, содержащих 14 мол. % Na_2O , уменьшается. С увеличением времени обработки происходит снижение механических характеристик базальтовых волокон, что связано с увеличением числа поверхностных дефектов, присутствующих до обработки в солевой ванне.

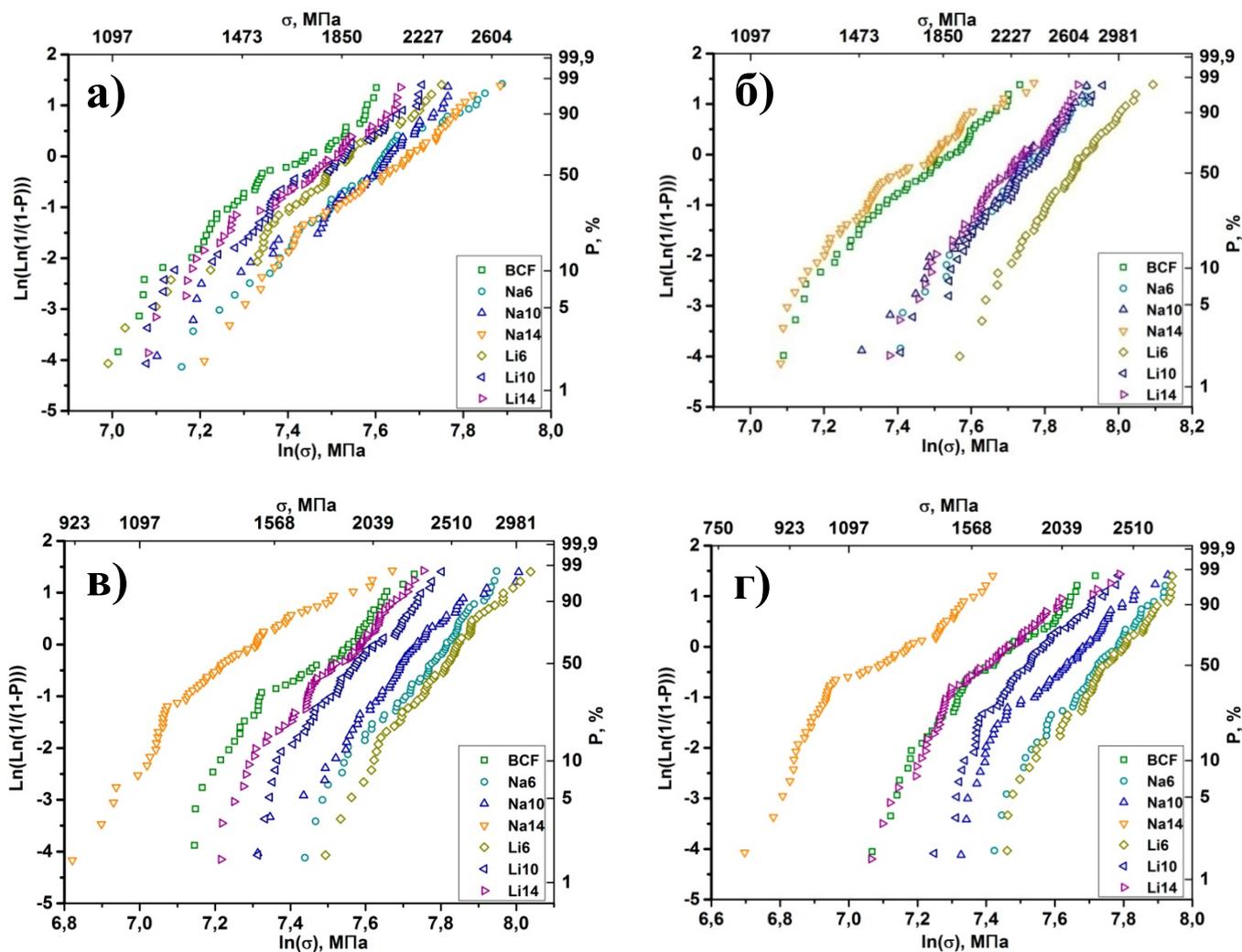


Рисунок 5 - Распределение прочности базальтовых волокон в координатах Вейбулла после ионного обмена при 400°C в расплаве KNO_3 а) 0, б) 15, в) 30 г) 90 минут.

Характеристика поверхности модифицированных базальтовых волокон

Методы удаления замазливателя с поверхности базальтовой ткани. Для очистки поверхности базальтовых волокон использовали два метода: температурная обработка при 300°C в течение 3 часов (НТВФ), и обработка в ацетоне в течение 24 часов (АВФ). Морфология поверхности модифицированных базальтовых волокон изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 6 представлены изображения СЭМ волокон ВФ, покрытых коммерческим замазливателем. Полученные изображения показывают, что после термической обработки на поверхности волокон

остаются следовые количества замасливателя. После экстракции в ацетоне волокна представляют собой длинные цилиндры с гладкой поверхностью без видимых дефектов и загрязнений.

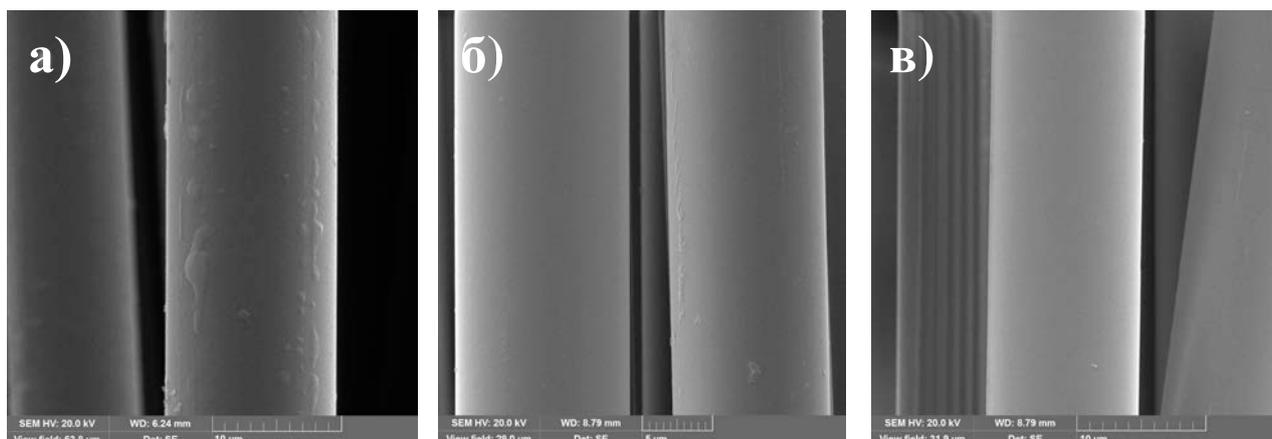


Рисунок 6 - Изображения СЭМ образцов базальтовых волокон: а) покрытые замасливателем (BF), б) прокаленные при 300°C (HTBF), в) после обработки в ацетоне (ABF).

Обработка базальтовых волокон растворами неорганических кислот. После удаления замасливателя базальтовую ткань подвергали обработке в растворах неорганических кислот: 10 % HCl и 0.5 М HF. Обработку производили в течение 10, 30 и 60 минут при комнатной температуре. Затем, все образцы промывали несколько раз дистиллированной водой до тех пор, пока тесты с AgNO₃ и CaCl₂ не показывали полное отсутствие ионов Cl⁻ или F⁻, соответственно. После производили сушку при температуре 105°C в течение 12 часов. Обработка базальтовых волокон в растворе соляной кислоты приводит к заметному изменению морфологии поверхности. На рисунке 7а-в наблюдается увеличение числа и размеров дефектов поверхности с увеличением времени обработки.

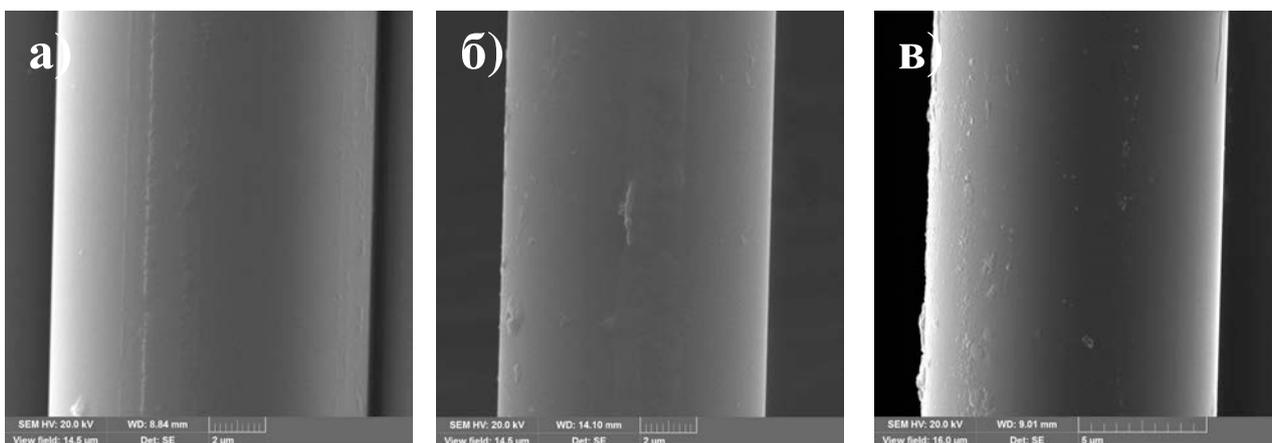


Рисунок 7 - Изображения СЭМ образцов базальтовых волокон после обработки в 10 % растворе HCl в течение 10, 30, 60 минут: а) ABF-HCl-10, б) ABF-HCl-30, в) ABF-HCl-60.

Обработка базальтовых волокон в кислой среде значительно изменяет химический состав поверхности и число гидроксильных групп. Показано, что в кислой среде протекает гидролиз связей Si-O и Al-O с образованием силанольных групп (рисунок 8). Присутствие поверхностно-адсорбционной воды, связанной водородными связями, подтверждается обнаруженной на ИК-спектре полосой около 1620 см⁻¹ (рисунок 9). Время

обработки в растворе кислот влияет на степень взаимодействия между базальтовым волокном и ионами водорода. Методом EDX-анализа определен химический состав базальтовых волокон до и после обработки в растворе соляной кислоты (таблица 4). Показано, что обработка приводит к уменьшению содержания всех основных элементов, за исключением Si и Ti.

Таблица 4 - Соотношение числа атомов Si и основных элементов базальтовых волокон до и после обработки в 10 % растворе HCl.

| Образец | Si/Al | Si/Ca | Si/Mg | Si/Fe | Si/Ti | Si/K | Si/Na |
|------------|--------|---------|---------|--------|---------|---------|---------|
| BF | 3.2(7) | 5.8(8) | 10.9(7) | 6.4(8) | 58.9(7) | 25.1(8) | 54.7(8) |
| ABF-HCl-10 | 3.9(8) | 7.3(9) | 11.7(7) | 7.2(8) | 59.1(7) | 30.4(8) | 68.8(9) |
| ABF-HCl-30 | 5.5(8) | 9.8(9) | 12.5(8) | 8.4(8) | 59.2(7) | 36.2(8) | 72.4(8) |
| ABF-HCl-60 | 7.1(8) | 13.1(9) | 13.4(8) | 9.3(8) | 59.3(7) | 40.6(9) | 79.1(8) |

Схема взаимодействия кислот с поверхностью базальтовых волокон различается. Обработка волокон в соляной кислоте приводит к выщелачиванию катионов модификаторов из кремнекислородной матрицы и разрыхлению кремнекислородного каркаса за счет растворения катиона сеткообразователя Al^{3+} . Механизм превращения можно представить следующей схемой, приведенной на рисунке 8.

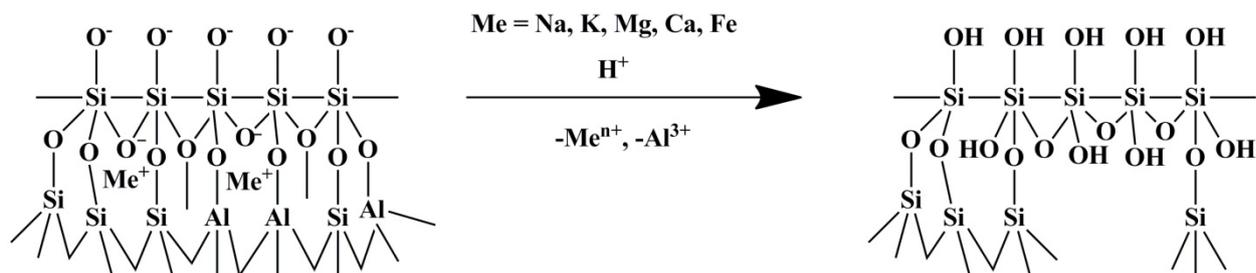


Рисунок 8 - Схема взаимодействия базальтовых волокон с 10 % раствором HCl.

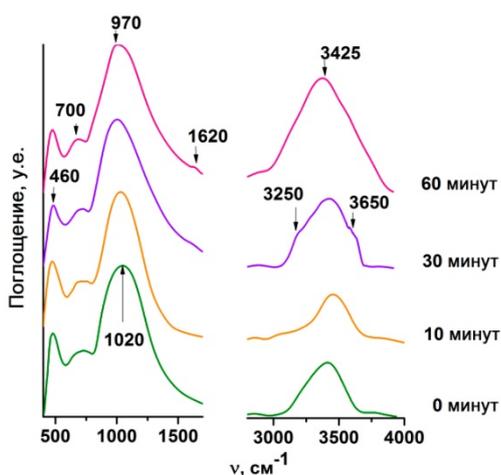


Рисунок 9 - ИК-спектры базальтовых волокон до и после обработки в 0.5 M растворе HF в течение 10, 30 и 60 минут.

С другой стороны, взаимодействие базальтовых волокон с разбавленным раствором HF протекает по иному механизму. Анализ ИК-спектров показывает, что увеличение времени обработки приводит к растворению трехмерной сетки кремнекислородных тетраэдров (исчезает пик 1120 см^{-1} , соответствующий ассиметричным колебаниям Q^4), и основной структурной единицей становится Q^0 . Разрушение связей Si-O-Si происходит с формированием одного, двух или трех немоستيковых кислородов (структурные единицы Q^3 , Q^2 и Q^1 , соответственно). По мере разрушения структурных единиц наблюдается сдвиг пика 1020 см^{-1} в область меньших частот (рисунок 9).

Полоса в области 970 см^{-1} может быть также отнесена к колебаниям связей Si–F в оксифторидных тетраэдрах $[\text{SiO}_3\text{F}]$. Стабильность этих тетраэдров объясняется формированием электронейтральных частиц $[\text{Si}_4\text{O}_7\text{F}_2]$.

Волокна, обработанные в растворе плавиковой кислоты, представлены на рисунке 10а-в. На поверхности волокна образуются белые сферические хлопья, число которых увеличивается со временем обработки. Элементный анализ образующихся частиц на поверхности базальтовых волокон показал, что основным элементом является Si, со следовыми количествами Mg, Ca, Al и Fe.

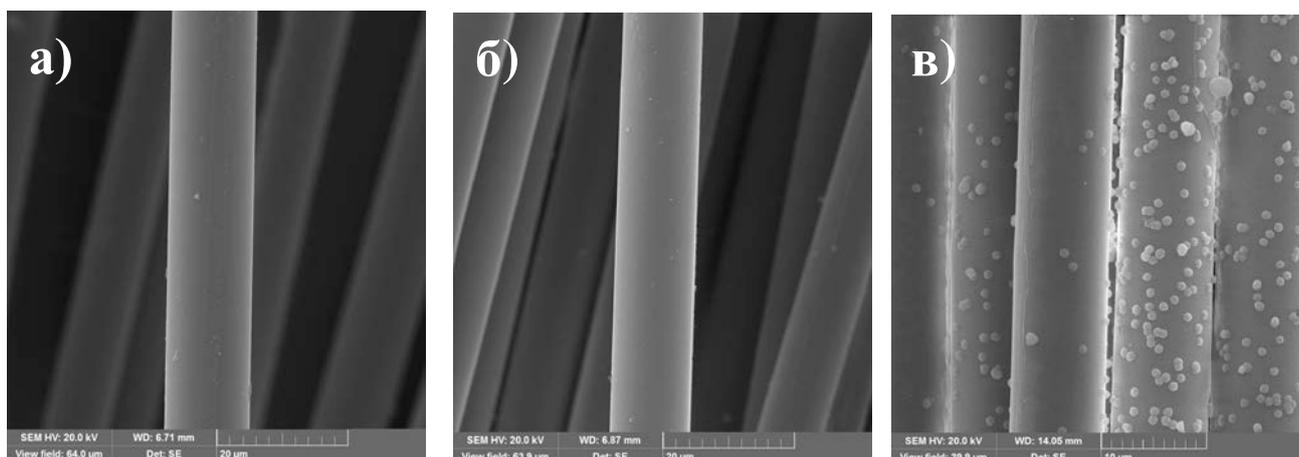


Рисунок 10 - Изображения СЭМ образцов базальтовых волокон после обработки 0.5 М HF в течение 10, 30, 60 минут: а) ABF-HF-10, б) ABF-HF-30, в) ABF-HF-60.

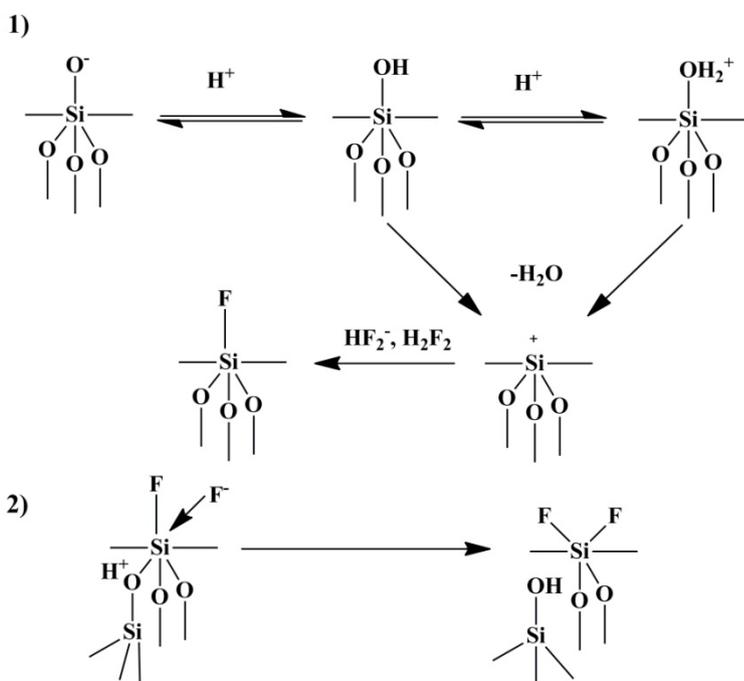


Рисунок 11 - Схема взаимодействия

базальтовых волокон с 0.5 М раствором HF.

происходит устранение –OH или H_2O с поверхности с образованием реакционноспособного промежуточного соединения. Это соединение может реагировать с двумя различными нуклеофилами H_2F_2 и HF_2^- с образованием конечного продукта. Как

Взаимодействие стеклянных волокон с разбавленной HF можно представить следующей схемой, представленной на рисунке 11. Лимитирующей стадией процесса является замена Si–OH групп на Si–F. Для реакции нуклеофильного замещения нуклеофил должен подходить к электрофилу с противоположной стороны от уходящей группы (в данном случае –OH). Группа Si–OH связана с тремя атомами кислорода из матрицы SiO_2 , и подход с этой стороны невозможен. Таким образом, можно сделать вывод, что на первой стадии реакции

на первой стадии реакции

только группа Si–F сформировалась, дальнейшая реакция протекает значительно быстрее. Три последовательных реакции нуклеофильного замещения отрывают группу Si–F от матрицы SiO₂ и приводят поверхность в начальное состояние. При этом происходит практически полная замена гидроксильных групп Si–OH на группы Si–F. За счет уменьшения количества гидроксильных групп, которые способствуют образованию связей с эпоксидными группами связующего, происходит уменьшение адгезионной прочности между волокном и связующим. Однако, кратковременная обработка оказывает положительное влияние на адгезионную прочность за счет выщелачивания ионов щелочных и щелочноземельных металлов и активации поверхности базальтовых волокон.

Обработка базальтовых волокон растворами силановых аппретов. Для нанесения покрытий использовали два вида силановых аппретов с различными органофункциональными группами, γ -аминопропилтриэтоксисилан (APS) и γ -глицидоксипропилтриметоксисилан (GPS). Процедура приготовления растворов, и обработка базальтовой ткани проведены в идентичных условиях. В раствор, содержащий 95 мас. % этанола и 5 мас. % дистиллированной воды, подкисленный до pH=4 уксусной кислотой, при постоянном перемешивании по каплям добавляли 1 мас. % силанового аппрета. Смесь перемешивали в течение 15 минут до полного протекания гидролиза. Затем базальтовую ткань погружали в полученный раствор и выдерживали в течение 15 минут для протекания реакции химического связывания кремнийорганического силана с поверхностью базальтового волокна. После производили отверждение при 105°C в течение 12 часов для удаления следов этанола и метанола, образовавшихся в ходе гидролиза.

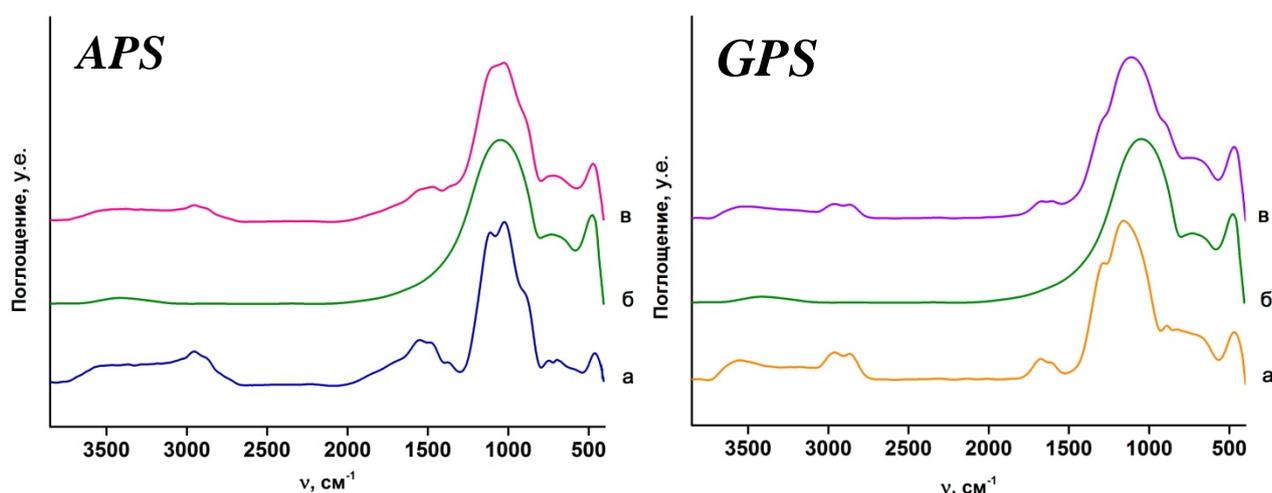


Рисунок 12 - а) Разностные инфракрасные спектры базальтовых волокон б) после обработки в ацетоне и в) обработанными 1 мас. % раствором APS (слева) и GPS (справа).

На рисунке 12 показаны разностные спектры, полученные вычитанием ИК-спектров базальтовых волокон, обработанных 1 мас. % раствором силанового аппрета и затем отвержденных при 105°C в течение 12 часов, и волокон после удаления замасливателя ацетоном. Разностный спектр хорошо сочетается со спектром

полиаминосилоксана по положению полос и относительным интенсивностям (рисунок 12 левый). Наличие двух пиков 1030 и 1130 см^{-1} соответствует ассиметричным колебаниям Si–O–Si, подтверждает, что APS находится на поверхности базальтовых волокон в виде линейных и циклических полисилоксанов, большинство которых состоит более чем из двух мономеров APS. Полоса около 1570 см^{-1} отвечает за деформационные колебания NH_2 группы, образующие водородные связи с силанольными группами. Полосы 1350, 1450 и 1525 см^{-1} соответствуют колебаниям $-\text{CH}_2-$ групп. В высокочастотной области спектров пики, соответствующие колебаниям $-\text{OH}$ групп, имеют меньшую интенсивность по сравнению с ИК спектрами базальтовых волокон, обработанных растворами кислот. Пики 2860 и 2890 см^{-1} соответствуют колебаниям метильных групп. Наличие данных полос обусловлено остатками этильных групп, образовавшихся после гидролиза аminosиланов.

Разностный спектр, полученный вычитанием ИК-спектров базальтовых волокон, обработанных 1 мас. % раствором GPS и затем отвержденных при 105°C в течение 12 часов, и волокон после удаления замазливателя ацетоном показан на рисунке 12 (справа). Полоса 3380 см^{-1} соответствует колебаниям $-\text{OH}$ групп. Наличие этого пика, наряду с пиками 910 см^{-1} и 800 см^{-1} указывает на то, что силановый аппарат гидролизует в растворе. Этот факт так же подтверждает наличие одного пика 1110 см^{-1} в области ассиметричных колебаний Si–O–Si. Полосы 1220, 2860 и 2890 см^{-1} соответствуют колебаниям $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ групп. Однако пик 1320 см^{-1} проявляется в большей степени при использовании GPS из-за $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ сегментов. Полосы 1670 и 1730 см^{-1} соответствуют колебаниям C=C и C=O групп, что указывает на различные варианты раскрытия эпоксидного кольца.

Нанесение гибридного покрытия на основе модифицированных наночастиц SiO_2 . Базальтовые волокна модифицировали с использованием гибридного покрытия на основе γ -аминопропилтриэтоксисилана (APS), γ -глицидоксипропилтриметоксисилана (GPS) и наночастиц SiO_2 (15-25 нм). Компоненты смешивали в трех различных соотношениях: 1:0.1, 1:0.5 и 1:1. Для приготовления нано-гибридного покрытия наночастицы предварительно высушивали при температуре 110°C в течение 2 часов. Раствор с различным содержанием нано- SiO_2 (0.1-1 мас. %), на основе 95 мас. % этанола и 5 мас. % дистиллированной воды, подкисленный до pH=4 уксусной кислотой, диспергировали с помощью ультразвука в течение 1 часа. Затем предварительно подготовленный раствор органofункционального силана по каплям добавляли к данному раствору. Полученную смесь диспергировали еще в течение 1 часа при температуре 60°C. После, полученный раствор кипятили с обратным холодильником при температуре 80°C в течение 6 часов. Затем в полученный раствор помещали базальтовую ткань и выдерживали 15 минут. После производили отверждение в течение 12 часов при температуре 105°C.

Изображения СЭМ поверхности образцов ABF-APS и ABF-GPS (рисунок 13а, д) подтверждают, что кремнийорганические силаны равномерно покрывают поверхность волокон. Поверхность гладкая и нет заметных неоднородностей. Однако нанесение

покрытия на основе GPS приводит к появлению незначительных неоднородностей на поверхности волокон.

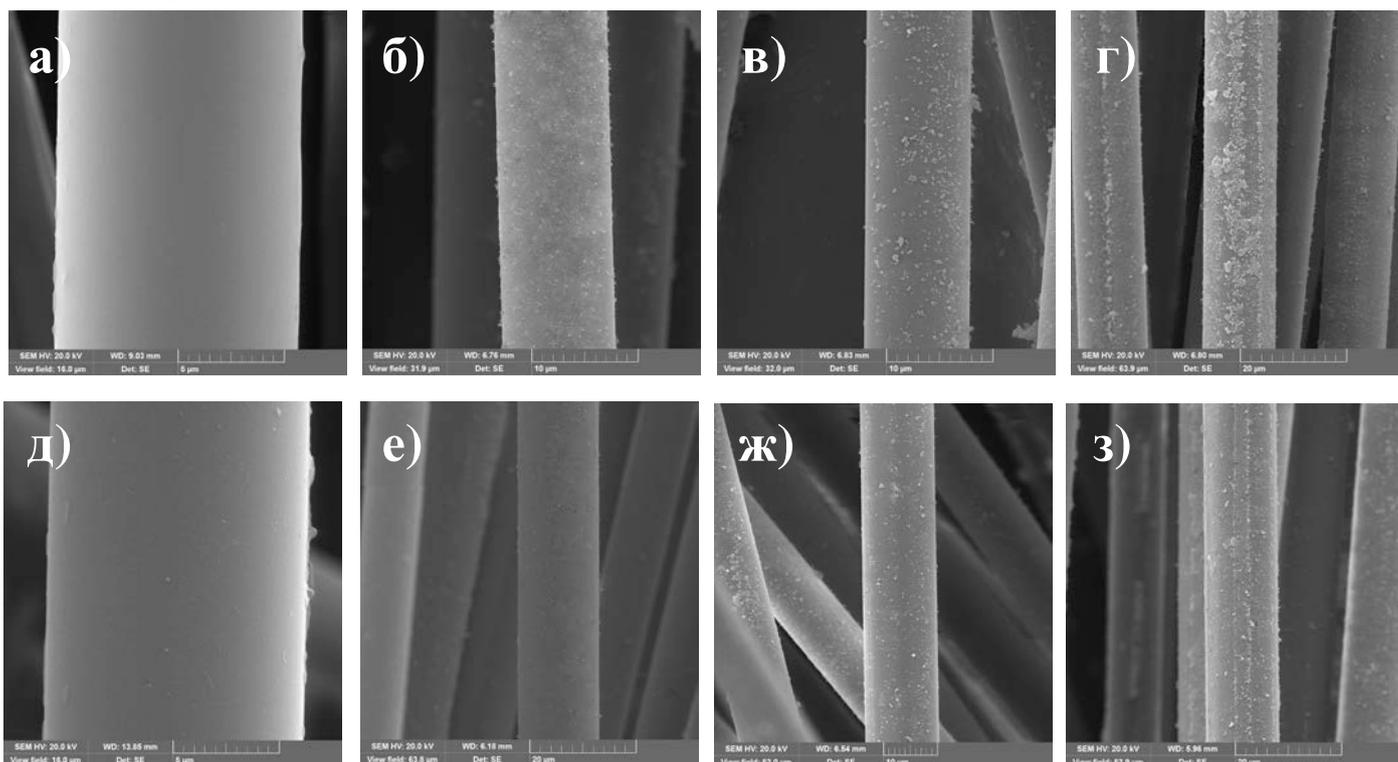


Рисунок 13 - Изображения СЭМ образцов базальтовых волокон, обработанных 1 мас. % APS
a) ABF-APS и гибридным покрытием: б) ABF-APS-SiO₂-0.1; в) ABF-APS-SiO₂-0.5; г) ABF-
APS-SiO₂-1.0 и 1 мас. % GPS д) ABF-GPS и гибридным покрытием: е) ABF-GPS-SiO₂-0.1; ж)
ABF-GPS-SiO₂-0.5; з) ABF-GPS-SiO₂-1.0.

При использовании гибридного покрытия на основе модифицированных наночастиц SiO₂ морфология поверхности претерпевает значительные изменения. После обработки на поверхности образуется множество мелких частиц. Данные частицы равномерно распределены, что увеличивает шероховатость поверхности базальтового волокна. Однако при увеличении концентрации наночастиц наблюдается образование крупных агломератов. Покрытие на основе APS состоит из агломератов большего размера по сравнению с покрытием на основе GPS.

Влияния модифицирования поверхности базальтовых волокон на их механические свойства и адгезионную прочность соединения «волоконно-матрица»

Для оценки прочности сцепления связующего с волокнистым наполнителем до и после модификации поверхности использовали поляризационно-оптический (или фрагментационный) метод. Если величина критической длины волокна и зона расслоения в образце невелика, то достигается хороший контакт между волокном и матрицей. Значения критической длины волокон и прочность при межфазном сдвиге представлены в таблице 5.

Таблица 5 - Значения сдвиговой прочности (IFSS), полученные методом фрагментации, где l_c - критическая длина фрагмента и d - диаметр волокна. Относительное изменение (%): ABF рассматривается в качестве образца сравнения.

| Образец | l_c/d | IFSS (МПа) | Относительное увеличение (%) |
|-------------------------------|---------|------------|------------------------------|
| BF | 47±3 | 35±3 | - |
| HTBF | 52±3 | 25±2 | - |
| ABF | 49±3 | 30±2 | - |
| ABF-HCl-10 | 47±3 | 35±3 | 17 |
| ABF-HCl-30 | 45±3 | 37±3 | 23 |
| ABF-HCl-60 | 43±3 | 39±3 | 30 |
| ABF-HF-10 | 48±3 | 33±3 | 10 |
| ABF-HF-30 | 46±3 | 36±4 | 20 |
| ABF-HF-60 | 49±4 | 31±3 | 3 |
| ABF-APS | 42±3 | 42±3 | 40 |
| ABF-APS-SiO ₂ -0.1 | 38±2 | 49±2 | 63 |
| ABF-APS-SiO ₂ -0.5 | 40±3 | 44±3 | 47 |
| ABF-APS-SiO ₂ -1.0 | 43±3 | 39±3 | 30 |
| ABF-GPS | 42±2 | 43±3 | 43 |
| ABF-GPS-SiO ₂ -0.1 | 36±1 | 54±2 | 80 |
| ABF-GPS-SiO ₂ -0.5 | 38±2 | 46±3 | 53 |
| ABF-GPS-SiO ₂ -1.0 | 44±3 | 38±3 | 26 |

После термической обработки происходит уменьшение прочности базальтовых волокон с 3.1 до 2.5 ГПа и незначительное увеличение модуля с 58(2) до 61(3) ГПа. Модуль Вейбулла уменьшается с 7.5 до 6.8, а коэффициент линейной регрессии R^2 с 0.98 % до 0.92 %. Подобная зависимость наблюдается и в случае базальтовых волокон после экстракции в ацетоне, однако значения изменяются не так значительно. Параметр σ_0 уменьшается после экстракции в ацетоне до 2.9 ГПа, модуль Вейбулла до 7.1. Параметры распределения Вейбулла и значения модуля упругости представлены в таблице 5. Процесс удаления коммерческого замасливателя приводит к уменьшению прочности при растяжении с 515(15) МПа до 430(15) МПа и 490(15) МПа для ПКМ, армированных базальтовыми волокнами, прокаленными при 300°C (HTBF) и после обработки в ацетоне (ABF), соответственно. Значение модуль Юнга изменяется в пределах погрешности измерения (рисунок 13).

Формирование прочной межфазной границы между армирующим волокнистым наполнителем и полимерной матрицей приводит к улучшению механических параметров полимерных композиционных материалов. Использование силановых аппретов, таких как APS или GPS, для обработки базальтового волокна увеличивает прочность связи «волокно-матрица». Как следует из рисунка 12 и таблицы 5 молекулы кремнийорганических силанов выступают в качестве связующих агентов, которые

реагируют как с компонентами базальтовых волокон, например SiO₂ (через метокси конец) так и с матрицей (через амино- или глицидокси- концы). Прочность адгезионного соединения улучшается за счет того, что связующее полностью смачивает поверхность силанизированного волокна. Показано, что силановые аппреты способствуют увеличению смачиваемости поверхности базальтового волокна и улучшают механические свойства композиционных материалов.

Таблица 6 - Параметры распределения Вейбулла прочности базальтовых волокон.

| Образец | σ_0 , ГПа | m | R ² | E, ГПа |
|------------------------------------|------------------|------|----------------|--------|
| BF | 3.1 | 7.5 | 0.98 | 58±2 |
| HTBF | 2.5 | 6.8 | 0.92 | 61±3 |
| ABF | 2.9 | 7.1 | 0.96 | 59±2 |
| ABF-HCl-10 | 2.8 | 6.7 | 0.99 | 58±3 |
| ABF-HCl-30 | 2.6 | 5.9 | 0.97 | 56±3 |
| ABF-HCl-60 | 2.2 | 5.5 | 0.95 | 53±3 |
| ABF-HF-10 | 2.6 | 6.7 | 0.96 | 58±3 |
| ABF-HF-30 | 2.3 | 6.2 | 0.97 | 55±3 |
| ABF-HF-60 | 2.0 | 6.0 | 0.95 | 54±3 |
| ABF-APS | 3.4 | 9.3 | 0.97 | 61±1 |
| ABF-APS-SiO₂-0.1 | 3.5 | 11.1 | 0.99 | 61±2 |
| ABF-APS-SiO₂-0.5 | 3.3 | 9.2 | 0.96 | 60±2 |
| ABF-APS-SiO₂-1.0 | 3.2 | 8.2 | 0.93 | 61±2 |
| ABF-GPS | 3.5 | 9.9 | 0.96 | 60±1 |
| ABF-GPS-SiO₂-0.1 | 3.7 | 12.4 | 0.99 | 61±2 |
| ABF-GPS-SiO₂-0.5 | 3.3 | 10.5 | 0.96 | 61±2 |
| ABF-GPS-SiO₂-1.0 | 3.2 | 8.7 | 0.94 | 61±2 |

Нанесение на поверхность базальтовых волокон наногибридного покрытия на основе APS-SiO₂ и GPS-SiO₂ приводит к увеличению значений сдвиговой прочности по сравнению с необработанными и силанизированными волокнами. Максимальное увеличение сдвиговой прочности на 80 %, а прочности при межслоевом сдвиге до 43 %, по сравнению с необработанными волокнами достигается для образцов с гибридным покрытием при 0.1 мас. % концентрации наночастиц. Из-за включения наночастиц SiO₂ в межфазную границу модуль сдвига матрицы в зоне контакта между волокном и связующим выше, по сравнению с объемной матрицей. Тем не менее, высокое содержание нано-SiO₂ приводит к образованию крупных агломератов.

Помимо увеличения адгезионной прочности силановые аппреты могут действовать как «залечивающий» агент для удаления дефектов на поверхности волокон [12]. Данный процесс заключается в увеличении радиуса вершины трещины, в результате чего после обработки дефект имеет эллиптическую форму, а не острую. Однако «залечивание» может происходить только для тех дефектов, размеры которых достаточны для взаимодействия с

кремнийорганическим силаном. Отмечается увеличение модуля Вейбулла, σ_0 и хорошее соответствие линейной аппроксимации кривых распределения прочности в координатах Вейбулла, характеризуемое коэффициентом линейной корреляции R^2 (таблица 6) после модификации поверхности базальтовых волокон нано-гибридным покрытием. Модуль Юнга существенно не изменяется, так как данный параметр является характеристикой самого материала. В отличие от предела прочности на разрыв, модуль Юнга сильно меняется с формой и однородностью материала. Улучшение прочности на разрыв базальтовых волокон, модифицированных гибридным покрытием, заключается в том, что наночастицы SiO_2 могут залечивать наноразмерные дефекты и выступать в качестве «мостиков» между вершинами дефекта и, в свою очередь, затруднять распространение трещины при приложении нагрузки. Однако, агломерация наночастиц на поверхности базальтового волокна приводит к образованию областей, концентраторов напряжения, и в результате чего снижается прочность.

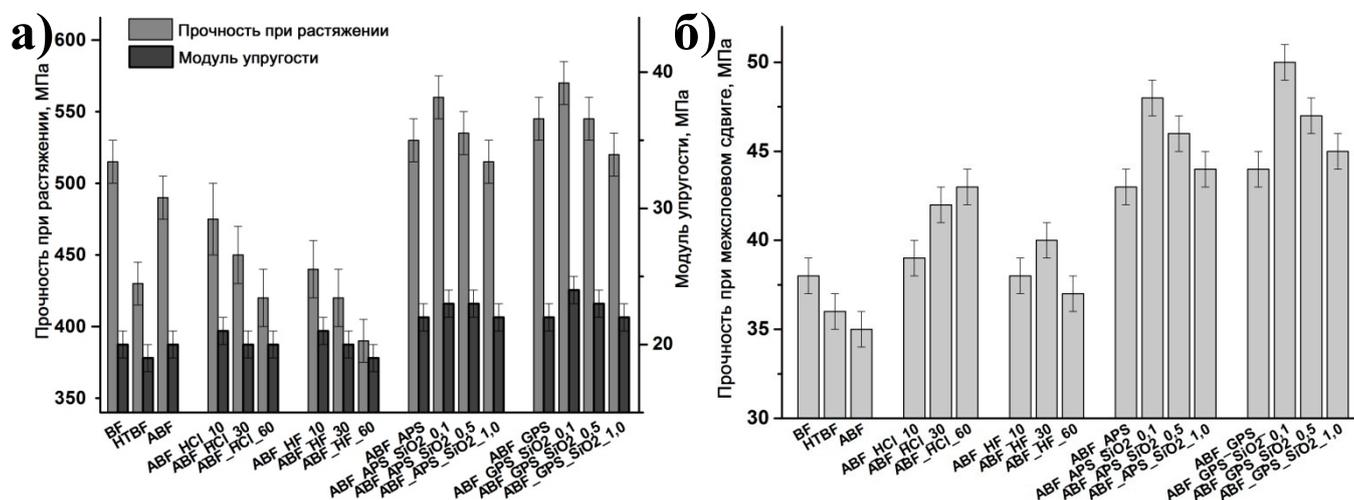


Рисунок 14 - а) Прочность при растяжении и б) прочность при межслоевом сдвиге ПКМ армированных базальтовыми волокнами с различной модификацией поверхности.

Основные результаты и выводы:

1. Определены условия получения базальтовых непрерывных волокон (БНВ) с различным содержанием Na_2O и Li_2O (6-14 мол. %), а также MgO и ZnO (5-15 мол. %). Определены температурные интервалы получения волокон. Установлено, что нижняя температура получения волокон уменьшается, а температурный интервал выработки волокон расширяется с 70(10) до 210(10) $^\circ\text{C}$ и до 160(10) $^\circ\text{C}$ с увеличением содержания оксида лития и натрия, соответственно.
2. Методами РФА, ИК- и ЯМР-спектроскопии установлено изменение структуры базальтовых стекол и волокон с модифицированным химическим составом. Выявлено влияние степени полимеризации структуры базальтовых волокон на механические свойства. Максимальные прочность на разрыв и модуль упругости волокон достигаются при увеличении степени связности структуры стекла и при переходе катионов Al^{3+} из октаэдрического окружения (катион модификатор) в тетраэдрическое окружение (катион сеткообразователь).

3. Установлено, что оптимальными параметрами процесса поверхностной модификации базальтовых волокон методом ионного обмена являются: температура 400°C, время обработки - 15 минут. Максимальная прочность на разрыв волокон после ионного обмена составила 2.7 ГПа для образца с 6 мол. % Li₂O.
4. Определены условия обработки базальтовых волокон растворами неорганических кислот (HCl и HF). Показано, что увеличение адгезионной прочности на границе «волокно-матрица» осуществляется за счет регенерации силанольных групп на поверхности базальтовых волокон после обработки в растворах кислот.
5. Показано, что при обработке силановыми аппретами прочность волокон увеличивается с 2.9 ГПа до 3.4 ГПа при использовании APS. Покрытие GPS позволяет увеличить прочность волокон до 3.5 ГПа. Гибридное покрытие на основе APS с 0.1 мас. % содержанием наночастиц SiO₂ увеличивает прочность волокон до 3.5 ГПа, а аналогичное покрытие на основе GPS - до 3.7 ГПа.
6. Установлено, что гибридное покрытие увеличивает адгезию волокна к полимерной матрице, что сопровождается увеличением сдвиговой прочности с 30(2) МПа, для волокон, обработанных в ацетоне, до 49(2) МПа для волокон с покрытием на основе APS с 0.1 мас. % содержанием наночастиц и 54(2) МПа для аналогичного покрытия на основе GPS. Показано, что прочность при межслоевом сдвиге ПКМ увеличивается на 40 % и 43 %, соответственно.

Цитируемая литература:

1. Fiorea V. A review on basalt fibre and its composites / V. Fiorea, T. Scalici, G. Di Bella, A. Valenza // *Composites, Part B*. – 2015. – V. 74. – pp. 74–94.
2. Novitskii A. Technological aspects of the suitability of rocks from different deposits for the production of continuous basalt fiber / A. Novitskii, M. Efremov // *Glass Ceram.* – 2013. – V. 69. – pp. 409–412.
3. Leboeuf V. Potassium ionic exchange in glasses for mechanical property improvement / V. Leboeuf, J.P. Blondeau, D.D.S. Meneses, O. Véron // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2013. – V. 377. – pp. 60–65.
4. Calas G. Structure–property relationships in multicomponent oxide glasses / G. Calas, L. Cormier, L. Galois, P. Jollivet // *C. R. Chim.* – 2002. – V. 5. – № 12. – pp. 831–843.
5. Lonroth N. Influence of chemical composition on the physical properties of basaltic glasses / N. Lonroth, Y.Z. Yue // *Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol., Part A*. – 2009. – V. 50. – № 3. – pp. 165–173.
6. Pukh V.P. Atomic structure and strength of inorganic glasses / V.P. Pukh, L.G. Baikova, M.F. Kireenko, L.V. Tikhonova, T.P. Kazannikova, A.B. Sinani // *Phys. Solid State*. – 2005. – V. 47. – № 5. – pp. 876–881.
7. Greaves G.N. Local structure of silicate glasses / G.N. Greaves, A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux, S.J. Gurman // *Nature*. – 1981. – V. 293. – pp. 611–616.

8. Varley R.J. The effect of surface treatments on the mechanical properties of basalt-reinforced epoxy composites / R.J. Varley, W. Tian, K.H. Leong, A.Y. Leong, F. Fredo, M. Quaresimin // *Polym. Compos.* – 2013. – V. 34. – № 3. – pp. 320–329.
9. Wallenberger F.T. The effects of lithia and alumina on the viscosity and strength of commercial fibreglass and other glass compositions / F.T. Wallenberger // *Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol., Part A.* – 2011. – V. 52. – № 4. – pp. 117–126.
10. Stoch L. Infrared spectroscopy in the investigation of oxide glasses structure / L. Stoch, M. Środa // *J. Mol. Struct.* – 1999. – V. 511. – pp. 77–84.
11. Lucchesi S. Cation distribution in natural Zn-aluminate spinels / S. Lucchesi, A. Della Giusta, U. Russo // *Mineral. Mag.* – 1998. – V. 62. – № 1. – pp. 41–54.
12. Zinck P. Mechanical characterisation of glass fibres as an indirect analysis of the effect of surface treatment / P. Zinck, M.F. Pays, R. Rezakhanlou, J.F. Gerard // *J. Mater. Sci.* – 1999. – V. 34. – № 9. – pp. 2121–2133.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Kuzmin K.L. Effects of Ion Exchange on the Mechanical Properties of Basaltic Glass Fibers / K.L. Kuzmin, E.S. Zhukovskaya, S.I. Gutnikov, Y.V. Pavlov, B.I. Lazoryak // *Int. J. Appl. Glass Sci.* – 2016. – V. 7. – № 1. – pp. 118-127.
2. Kuzmin K.L. Effect of silane/nano-silica on the mechanical properties of basalt fiber reinforced epoxy composites / K.L. Kuzmin, I.A. Timoshkin, S.I. Gutnikov, E.S. Zhukovskaya, Ya.V. Lipatov, B.I. Lazoryak // *Compos. Interfaces.* – 2017. – V. 24. – № 1. – pp. 13-34.
3. Жуковская Е.С., Кузьмин К.Л., Гутников С.И. Базальтовые волокна с улучшенными физико-механическими свойствами // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва. Россия. 8-11 апреля 2014.
4. Тимошкин И.А., Кузьмин К.Л. Базальтовые волокна с повышенной прочностью и композиционные материалы на их основе // XXII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015». Москва. Россия. 13-17 апреля 2015.
5. Кузьмин К.Л. Влияние MgO и ZnO на структуру и механические свойства базальтовых волокон // XXIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016». Россия. 11-15 апреля 2016.
6. Gutnikov S.I., Kuzmin K.L., Lipatov Ya.V., Zhukovskaya E.S., Lazoryak B.I. Basalt continuous fibers with advanced mechanical properties // 1st Joint Meeting of DGG – ACerS GOMD. Aachen. Germany 25-30 May 2014.
7. Kuzmin K.L., Gutnikov S.I., Zhukovskaya E.S., Timoshkin I.A., Lazoryak B.I. Basalt fiber reinforced plastics (BFRP) with advanced mechanical properties // The sixteenth European Conference for Composite Materials (ECCM16). Seville. Spainю. 22-26 June. 2014.

Благодарности.

Автор работы выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д.х.н. Лазоряку Б.И., а также к.х.н. Гутникову С.И. и Липатову Я.В. за консультации во время выполнения диссертационной работы и обсуждение результатов. Автор благодарит к.х.н. Морозова В.А. (РФА), к.х.н. Рощину И.А. (рентгенофлуоресцентный анализ), Галигузова А.А. и Трофимовича М.А. (СЭМ), к.х.н. Колягина Ю.Г. (ЯМР-спектроскопия) за помощь при подготовке и проведении анализа стекол и волокон разными методами, а также к.х.н. Кепмана А.В., Бабкина А.В., Солопченко А.В. за помощь при подготовке и исследовании полимерных композиционных материалов.