



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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Лазорьяк Богдан Иосипович

МОСКВА - 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	7
1. Армирующие стекловолоконистые наполнители для полимерных композиционных материалов	7
1.2. Физико-химические свойства стекла и стеклянных волокон	10
1.2.1. Особенности стекла как аморфного вещества.....	10
1.2.2. Теории строения стекла.	11
1.2.3. Прочность стекла и стеклянных волокон.	14
1.2.3.1. Методы упрочнения стекла и стеклянных волокон	18
1.2.4. Модуль упругости	24
2. Связующие для армированных полимерных материалов	26
3. Адгезионные явления на поверхности раздела волокно-полимер	38
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	50
ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ БАЗАЛЬТОВЫХ СТЕКОЛ И ВОЛОКОН С МОДИФИЦИРОВАННЫМ ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ	54
3.1. Получение стекла	54
3.2. Получение базальтовых непрерывных волокон.....	55
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ БАЗАЛЬТОВЫХ СТЕКОЛ И ВОЛОКОН С МОДИФИЦИРОВАННЫМ ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ	58
4.1 Рентгенофазовый анализ	58
4.2. ИК-спектроскопия.....	66
4.3. ЯМР-спектроскопия	70
ГЛАВА 5. МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ БАЗАЛЬТОВЫХ НЕПРЕРЫВНЫХ ВОЛОКОН	73
5.1. Ионообменное упрочнение базальтовых непрерывных волокон	73
5.2. Методы удаления коммерческого замасливателя с поверхности базальтовой ткани	73
5.3. Обработка базальтовых волокон растворами неорганических кислот	74
5.4. Обработка базальтовых волокон растворами силановых аппретов	74
5.5. Нанесение гибридного покрытия на основе модифицированных наночастиц SiO ₂	75
ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН.....	77
6.1. Сканирующая электронная микроскопия	77
6.2. Инфракрасная спектроскопия	85
6.3. Механические свойства базальтовых непрерывных волокон с модифицированным химическим составом.	91
6.4. Упрочнение непрерывных базальтовых волокон методом ионного обмена.....	93
6.5. Влияния модификации поверхности базальтовых волокон на их механические свойства	97

ГЛАВА 7. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН	102
7.1. Исходные материалы	102
7.1.1. Определение прочности композитов при растяжении (ASTM D3039).....	104
7.1.2. Определение прочности композитов при межслоевом сдвиге (ASTM D2344)	105
7.2. Определение адгезионной прочности волокна к полимерной матрице.....	106
ГЛАВА 8. ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ НА ГРАНИЦЕ ВОЛОКНО-МАТРИЦА И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН	108
8.1 Влияние модифицирования поверхности базальтовых волокон на адгезионную прочность соединения «волокно-матрица».....	108
8.2. Влияние модифицирования поверхности базальтовых волокон на механические свойства ПКМ на их основе	113
ГЛАВА 9. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	116
9.1. Структура и термические свойства базальтовых волокон с модифицированным химическим составом	116
9.2. Влияние химического состава базальтовых непрерывных волокон на их механические свойства	121
9.3. Влияние структуры поверхности базальтовых волокон на их механические свойства.....	123
9.4. Адгезионная прочность соединения между базальтовым волокном и эпоксидной матрицей...	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	133
ВЫВОДЫ	135
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	136

ВВЕДЕНИЕ

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 фактора в значительной мере ограничивают температурный интервал получения базальтовых волокон, что в свою очередь приводит к низкой производительности технологии, удорожанию конечного продукта и занижению их механических свойств [2]. Существует два относительно простых в применении и не приводящих к повреждению материала метода для улучшения механических свойств стекла: термическая закалка [3] и ионный обмен [4]. Однако применение данных методов к стеклянным волокнам практически не отражено в литературе.

Закономерности «состав-свойства» для трех- и четырехкомпонентных алюмосиликатных систем изучены достаточно хорошо [5-8]. Эти результаты позволяют прогнозировать свойства алюмосиликатных систем путем модификации их химического состава. Особый интерес представляет изучение структуры стекол. Катионы металлов играют существенную структурную роль в оксидных стеклах, что позволяет им оказывать влияние на физико-химические свойства стекол. В работе группы ученых под руководством Гривса [9] было предложено описывать структуру силикатных стекол с позиции определения локального окружения катионов и соотношения мостиковых и немостиковых атомов кислорода. Данный подход получил широкое распространение для исследования объемных стекол, но не применяется для установления зависимостей «состав-структура-свойства» в стекловолокнах. Поэтому 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 [11]. 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 нанонеоднородностей 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 стекловолокну (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.

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. Рошину 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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1. Армирующие стекловолокнистые наполнители для полимерных композиционных материалов

Полимерные композиционные материалы, армированные волокнами, широко используются в разных отраслях промышленности. Такие материалы применяются в качестве электроизоляционных и конструкционных материалов, а также в авиационной промышленности и ракетно-космической технике. Коррозионная стойкость и технологичность обусловили использование армированных пластиков в судостроении и автомобилестроении [12].

Известно, что основным компонентом в армированных полимерных материалах являются волокнистые армирующие наполнители (АВН). Данный тип наполнителей соединяется в единый композиционный материал при помощи матрицы или связующего. В большинстве случаев в качестве матриц используются различные полимеры: терморезистивные полимеры (реактопласты), термопластические материалы (термопласты), а также высокоэластические полимеры (эластомеры: каучуки, резины). Как правило, для армирования полимерных композиционных материалов применяются волокна в виде пучков, ровницы, пряжи, а также маты. Различный порядок укладки волокон, их упаковка, направление положения в ткани влияет на физико-механические свойства получаемых полимерных материалов.

Механические свойства армирующих волокон значительно выше, чем у неармированных композиционных материалов на основе синтетических матриц. Свойства таких композитов (волокно/матрица) зависят от вклада волокон, что приводит к синергетическому эффекту в укреплении композита. Основными факторами, которые определяют роль волокон в композиционных материалах, являются: 1) механические свойства волокон, 2) физико-химическое взаимодействие между волокном и компонентом смолы (межфазовые взаимодействия), 3) объемная доля волокон внутри композиционного материала, 4) положения, ориентации и размещения волокон в композите и 5) способности переработки конечного продукта. Если вышеуказанные условия выполнены, то армирующий наполнитель улучшает исходную полимерную матрицу и делает ее гораздо прочнее и жестче.

Армирующие волокна и нити должны обладать следующими свойствами [13]:

- модуль упругости волокон при растяжении должен быть больше чем модуль упругости матрицы;
- прочность волокон должна быть больше чем прочность матрицы;
- удлинение при разрыве волокон должно быть меньше чем удлинение матрицы;

- коэффициенты Пуассона волокон и матрицы должны не сильно отличаться, чтобы при деформации композиционного материала на границе волокно-матрица не возникало напряжений, приводящих к отрыву их друг от друга;
- термические характеристики волокон (температуры плавления или разложения) должны быть выше температур переработки термопластов или отверждения реактопластов.

Наиболее подходящими и широко используемыми наполнителями для конструкционных полимерных материалов являются неорганические волокна. Основным видом неорганических армирующих волокон являются стекловолокна и стеклонити, изготавливаемые из различных видов стекол. Помимо этого, для армирования современных композитов, наряду со стекловолокнами, также применяются углеродные волокна и нити с высокими механическими и термическими характеристиками. Однако низкая стоимость и доступность исходного сырья обуславливает доминирование стекловолокна среди армирующих наполнителей.

Наиболее распространены следующие типы стекол [13]:

А-стекло (известково-натриевое, щелочное). Волокна из А-стекла, как наиболее дешевые, используются в виде матов для звуко- и теплоизоляции.

С-стекло (натрийборосиликатное, хемостойкое). Ткани и нетканые материалы из С-стекла применяются для фильтрации кислотных и щелочных растворов, для очистки воздуха и горячих газов.

Е-стекло (алюмоборо-силикатное) обладает хорошими электроизоляционными свойствами. Стекло этой марки широко применяется при изготовлении текстильных изделий. Ткани из Е-стекла используют в производстве стеклотекстолитов.

S-стекло (магнезиальноалюмосиликатное) - высокопрочное, предназначенное для армирования высокопрочных композитов.

Кварцевое стекло, состоящее из плавленого кварца аморфной структуры. Кварцевые нити являются достаточно дорогим материалом, как вследствие трудности получения высокочистого кварца, так и более сложной технологии их получения. Они применяются в летательных аппаратах и космической технике, для жаростойкой электро- и теплоизоляции, в качестве высокочастотных диэлектриков, а также в термозащитных композиционных материалах.

Базальтовое стекло- это стекло из горной породы. Базальт является природным минералом, образующимся из застывшей лавы, с температурой плавления в интервале от 1500 до 1700°С [14]. Базальт представляет собой, в основном, восьмикомпонентную систему, состоящую из $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, с небольшим (до 1 мас. %) содержанием оксида титана. На рисунке 1 представлено среднее процентное содержание

основных компонентов базальта [15]. Химический состав может отличаться в зависимости от географического распределения. Базальт широко распространен и составляет до 33 мас. % от содержания в земной коре. Если базальт обогащен диоксидом кремния и обеднен оксидом натрия, то он классифицируется как толеитовый базальт. Если наоборот, обогащен оксидом натрия и обеднен диоксидом кремния, то он классифицируется как щелочной базальт. Кроме того, если минерал богат оксидом алюминия с концентрацией более 17 мас. %, то базальт классифицируется как промежуточная форма между толеитовым и щелочным базальтом. Базальт, богатый магнием, называется бонинитовым, он содержит чрезвычайно малые концентрации титана и других металлов [16]. Различия с точки зрения химического состава приводят к отличиям в термической и химической стабильности, а также в механических и физических свойствах базальтовых стекол и волокон [17].

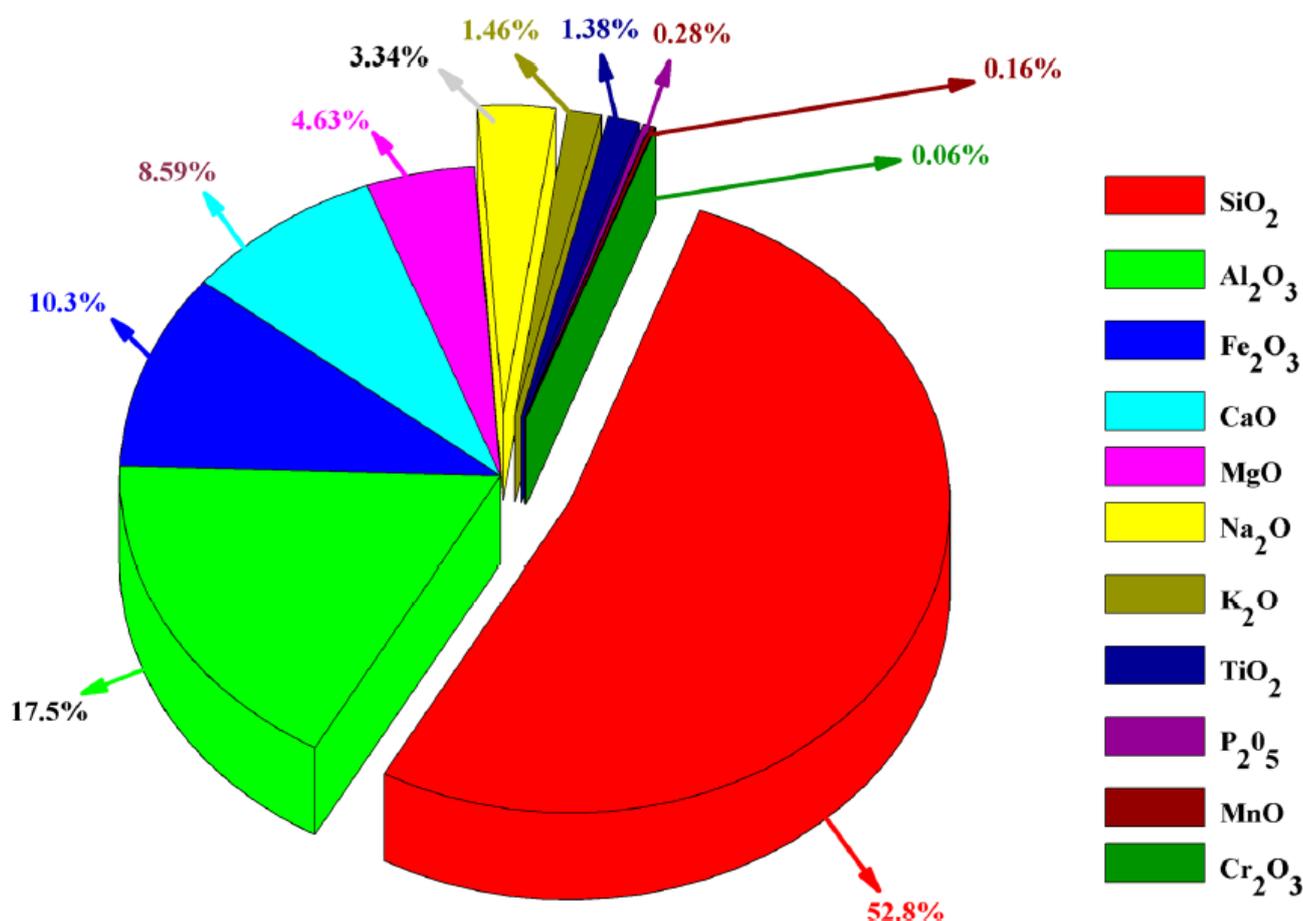


Рисунок 1 - Процентное содержание компонентов в природном базальте [15].

Процесс производства базальтовых волокон аналогичен процессу получения стекловолокон, но с меньшим количеством энергии, потребляемой в процессе получения, и без каких-либо добавок, что делает данный процесс более дешевым, чем получение стеклянных или углеродных волокон. Базальтовое волокно получают плавлением исходной породы при 1450-1500°C. После этого расплав проходит через платино-родиевые фильтры, где и

формируется волокно. Данная технология позволяет получать армирующий материал в виде рубленых или непрерывных волокон, который используется для производства текстильной продукции и имеет большой потенциал для получения композиционных материалов [18].

Базальтовые волокна обладают рядом преимуществ, которые делают их хорошей альтернативой традиционным волокнам в качестве армирующего наполнителя для композиционных материалов. Высокая прочность и модуль упругости делают данный вид волокон конкурентоспособными со стеклянными волокнами на основе Е-стекла [19].

1.2. Физико-химические свойства стекла и стеклянных волокон

1.2.1. Особенности стекла как аморфного вещества

Все стекла можно описать двумя характерными чертами. Первое это то, что в стеклах отсутствует упорядоченное распределение атомов, второе - стекло характеризуется температурной областью перехода в стеклообразное состояние. Таким образом, аморфные твердые тела, полученные в результате переохладения расплава, в независимости от химического состава, интервала затвердевания, обладающие прочностными характеристиками, называются стеклами. Необходимо отметить, что трансформация в твердое состояние из жидкого обязательно является обратимым процессом [20]. Тамман, первый исследователь, который рассматривал стекла как сильно переохлажденные жидкости. Таммановская интерпретация стеклообразного состояния рассматривает метастабильные состояния при практически достижимых давлениях. Следовательно, стекло, как переохлажденная жидкость, будучи термодинамически неустойчивым, занимает поле кристаллического состояния, т.е. может существовать при температурах и давлениях, характеризующих это поле [21]. Вещества из жидкого состояния могут переходить в твердое двумя способами либо кристаллизоваться, либо застывать в виде стекла. При охлаждении расплава его атомная структура постепенно меняется. Охлаждение до температуры ниже температуры плавления кристаллов приводит к тому, что вещество переходит в кристаллическое состояние с образованием протяженной структуры из периодически расположенных атомов. При этом энтальпия резко уменьшается до величины, соответствующей кристаллическому состоянию. Дальнейшее охлаждение кристаллов приводит к уменьшению энтальпии, что связано с теплоемкостью кристаллов.

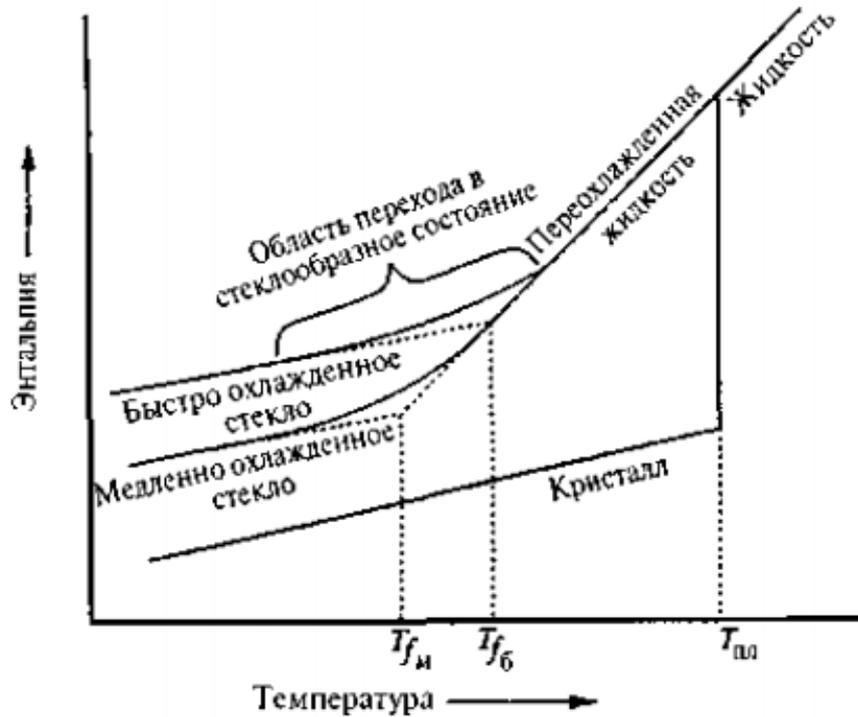


Рисунок 2 - Влияние температуры на энthalпию стеклообразующего расплава [21].

В результате охлаждения жидкости ниже температуры плавления без кристаллизации получается переохлажденная жидкость. При снижении температуры структура жидкости перестраивается, однако резкого снижения энthalпии не наблюдается, при этом вязкость жидкости возрастает с падением температуры, и атомы не успевают перестроиться до равновесного расположения. Начинается «запаздывание» структуры по сравнению с равновесной структурой, и величины энthalпии отклоняются от равновесной линии, образуя кривую с плавно уменьшающимся углом наклона. В результате энthalпия будет определяться теплоемкостью замороженной жидкости, вязкость жидкости будет настолько значительной, что ее структура будет жестко фиксированной, и в дальнейшем уже не будет зависеть от температуры. Температурный интервал между пределами, один из которых соответствует энthalпии равновесной жидкости, а другой - энthalпии вещества в замороженном твердом состоянии, называется областью перехода в стеклообразное состояние. При этом замороженная жидкость представляет собой стекло [22].

1.2.2. Теории строения стекла.

Самая ранняя и наиболее простая теория образования стекла основывалась на наблюдениях Гольдшмидта [23]. Он считал, что стекла, химический состав которых выражается общей формулой R_nO_m , образуются легче в тех случаях, когда отношение ионного радиуса катиона R к радиусу иона кислорода находится в диапазоне от 0.2 до 0.4. При таких соотношениях радиусов вокруг катионов возникает окружение из четырех ионов кислорода в форме тетраэдра. Гольдшмидт считал, что только те расплавы, которые содержат

тетраэдрически координированные катионы, при охлаждении образуют стекла. Это утверждение было эмпирическим и не объясняло, почему для стеклообразования наиболее предпочтительна тетраэдрическая координация.

Идеи Гольдшмидта были развиты в работе Захариасена [24]. Захариасен отмечал, что кристаллические силикаты склонные к стеклообразованию, после плавления и охлаждения вместо рекристаллизации обладают сеткообразной структурой в отличие от структур с плотнейшей упаковкой. Эти сетки образованы из тетраэдров, связанных между собой через все четыре вершины, как и в соответствующих кристаллах (рисунок 3а). Но сетки не обладают периодичностью и симметрией, как в кристаллах (рисунок 3б). Сетки строятся во всех трех направлениях примерно одинаково, т.е. стекла изотропны. Захариасен утверждал, что способность образовывать подобные сетчатые структуры обуславливает возможность стеклообразования.

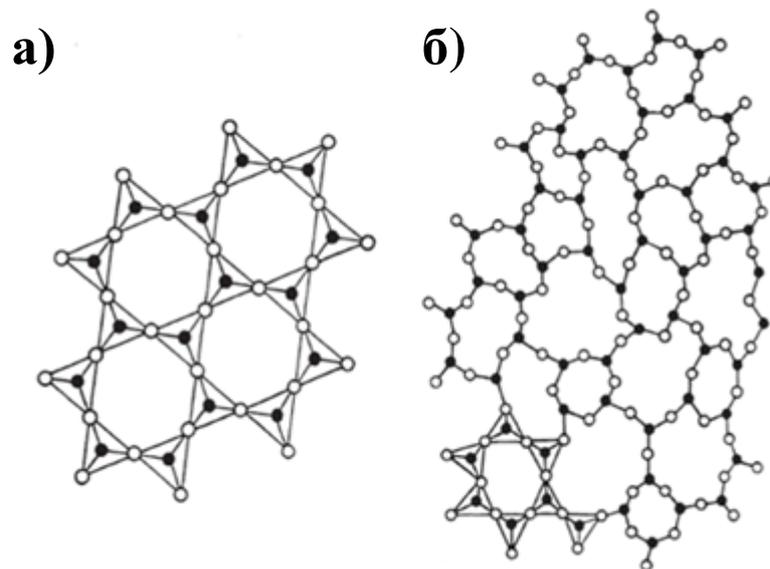


Рисунок 3 - Схематическое изображение двумерных структур а) кристаллического и б) стеклообразного оксида кремния по Захариасену [24].

Захариасен утверждал, что образование оксидного стекла возможно, если выполняются следующие условия: 1) вещество содержит большую долю катионов, которые окружены треугольниками или тетраэдрами из атомов кислорода, 2) эти полиэдры связаны между собой только через вершины, 3) некоторые атомы кислорода связаны только с двумя такими катионами и не образуют дополнительные связи с другими катионами. Таким образом, первое положение утверждает, что для образования бесконечной структуры должно быть достаточное количество катионов - сеткообразователей; второе - что сетка должна быть открытой структурой, и третье - что для образования бесконечной сетки должно быть достаточно связей между полиэдрами, образующими сетку.

Помимо этого, Захариасен классифицировал катионы в стекле следующим образом:

- 1) Сеткообразователи, такие как: Si, B, P, Ge, As, Be (с F) и т.д., с координационным числом, как правило, 3 или 4.
- 2) Модификаторы сетки, такие как: Na, K, Ca, Ba, и т.д., с координационными числами, как правило, ~ 6
- 3) интермедиаты могут либо упрочнять сетчатую структуру (координационное число 4) или дополнительно разрыхлять (координационные числа 6-8), но не могут сформировать стекло сами по себе.

Модель Захариасена позволяет описывать сеточные структуры независимо от того, относятся они к стеклам или нет. В нее было внесено дополнение, согласно которому стеклообразование происходит в результате искажения сетки, нарушения дальнего порядка и периодичности на больших расстояниях. Такие искажения могут достигаться за счет изменения длин связей или валентных углов и вращения структурных единиц вокруг собственных осей.

Лебедев и другие русские ученые разработали кристаллитную теорию структуры стекла [25]. Согласно данной теории, кристаллиты отличаются от микрокристаллов тем, что их структуры деформированы, т.е. нарушена пространственная решетка; и кристаллиты нельзя рассматривать как очень маленькие кристаллы. Предполагается, что стекло состоит из кристаллитов, связанных между собой аморфными участками (напоминающими границы зерен). В соответствии с кристаллитной гипотезой, свойства стекол некоторой системы связаны с ее фазовой диаграммой. Структуру стекол можно рассматривать как скопление микрокристаллических образований, например, в силикатных стеклах, состоящих из SiO_2 и различных силикатов. В сложных стеклах микрокристаллы должны быть либо химическими соединениями или твердыми растворами, которые должны совпадать с фазовой диаграммой, соответствующей составу конкретного стекла.

Результаты проведенных экспериментов были описаны, опираясь на тот факт, что точки перегиба на кривых «свойство-состав» соотносятся с составами определенных кристаллических фаз. Стоит отметить, что приведенные объяснения являются весьма маловероятными, так как данные о наличии в стеклах остаточной кристалличности отсутствуют. Известны также другие теории, которые отвергают наличие кристаллитов, прогнозирующие изменение зависимости «свойство-состав» в точках, которые соответствуют составу кристаллических фаз. Но, исходя из современных представлений, применяемых в науке о стекле, формирование новых кристаллических фаз происходит за счет изменений связности сетки, приводящих к перестройке структуры стекла, при этом существование самой кристаллической структуры не приводит к изменению структуры стекла.

Еще одной немаловажной теорией строения стекла, которая получила широкое распространение ещё в тридцатые годы 20-го века, стала теория дифференцированной аморфной структуры или, по иной терминологии, агрегативная теория. Бергером было развито представление о динамической агрегации молекул как о процессе, происходящем при стеклообразовании [26]. Динамическая агрегация происходит с понижением температуры, при этом молекулярный вес агрегатов непрерывно возрастает. Ботвинкин [27] так же утверждал, что поведение жидкостей при охлаждении определяется ходом процесса соединения молекул в агрегаты, а свойства жидкостей зависят от соотношения числа агрегатов и числа свободных молекул. Степень агрегации молекул изменяется в зависимости от температуры, но по мере понижения температуры число агрегатов возрастает и в затвердевшем стекле все структурные части агрегированы. Предположение о существовании определенных стабильных молекулярных строительных единиц также было подтверждено Мюллером [28] и Гребенщиковым [29] на основе электрической проводимости и других экспериментов с щелочными боросиликатами.

1.2.3. Прочность стекла и стеклянных волокон.

Прочностью называют сопротивление твердого тела механическому разрушению. Различают теоретическую и практическую прочностии стекол. Теоретическая прочность - это величина, полученная расчетным путем для идеального бездефектного гомогенного стекла. Теоретическая прочность является характеристикой материала и зависит от природы стекла и прочностии химических связей в его структуре. Практическая прочность - это реально достигаемое значение прочностии.

Конечная практическая прочность стекловолокна зависит от нескольких факторов, включая химический состав, условия формования, применения и свойств замасливателя, а также процесса обработки. Практическая прочность будет значительно ниже, чем показывают теоретические расчеты, так как дефекты внутри и на поверхности волокна выступают в качестве концентраторов напряжений. В промышленности оптимизация плавки стекла и методов формовки помогает свести к минимуму наличие дефектов в отформованном стекле, однако, они не могут быть полностью устранены.

Расчет теоретической прочностии поверхности стекла может быть представлен как напряжение, необходимое для разделения двух атомов. Значение этого напряжения выражается следующим выражением:

$$\sigma_m = \left[\frac{\gamma_f E}{a_0} \right]^{1/2} \quad (1)$$

где σ_m - максимальное напряжение, γ_f - межфазная поверхностная энергия для нетронутой поверхности стекла, E - модуль Юнга, a_0 - межатомное расстояние [30]. Подставляя в данное выражение значения, характерные для силикатных стекол $E = 70$ ГПа, $\gamma_f = 3.5$ Дж/м² и $a_0 = 0.2$ нм, приводит к расчетной прочности в 35 ГПа. Для сравнения, типичные значения для стали, находятся в диапазоне 400-450 МПа, что значительно ниже, чем рассчитанное значение теоретической прочности стекла. Для любого конкретного состава стекла фактическое напряжение при разрушении будет ниже расчетного теоретического значения прочности из-за дефектов, присутствующих в стекле. Приложенная нагрузка приводит к концентрации напряжений в определенных точках, где существуют дефекты либо в объеме, либо на поверхности стекла.

Инглис первым сделал предположение, а позже Гриффитс развил теорию, что не все присутствующие дефекты с одинаковой вероятностью приводят к разрушению стекла [31]. Гриффитс, исходя из предположения, что рост трещины происходит тогда, когда величина напряжения у ее вершины достигает теоретической прочности, а приложенное в этот момент к образцу напряжение соответствует пределу его прочности. На рисунке 4 показана двумерная схема типичного поверхностного дефекта на изделии из стекла, где a - радиус дефекта (трещины), L_0 - длина трещины до приложения нагрузки, и S - приложенное напряжение при растяжении. Гриффитс вывел уравнение для расчета напряжения, необходимого для разрушения стеклянных изделий на основе критической длины дефекта:

$$\sigma_f = \left[\frac{2\gamma_f E}{\pi L_c} \right]^{1/2} \quad (2)$$

Механизм разрушения стекла включает две последовательные стадии: 1) рост наиболее опасной трещины; 2) возникновение и одновременный рост большого числа вторичных трещин. На первой стадии начинается рост наиболее крупной трещины, расположенной перпендикулярно направлению действия приложенной нагрузки, при значениях нагрузки, превышающих критическую длину. Прочность образца на этой стадии определяется отношением действующей силы к площади сечения образца за вычетом площади, на которую распространилась трещина. При достижении трещиной некоторой критической длины, когда истинное сечение образца становится малым, а напряжение в вершине трещины приближается к значению теоретической прочности, наступает вторая стадия разрушения. На второй стадии разрушения возникает большое число вторичных трещин, которые растут с высокой скоростью.

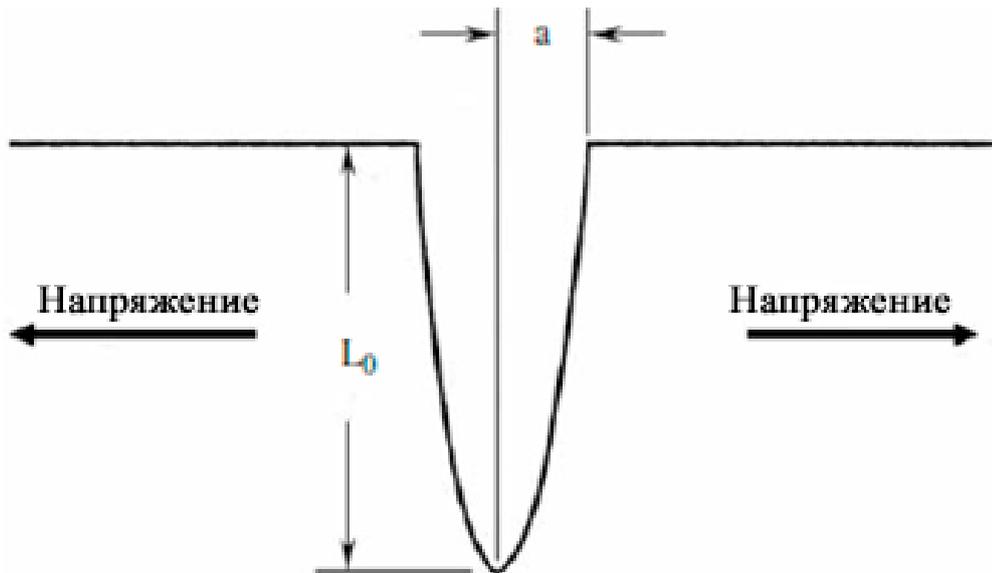


Рисунок 4 - Схема образования микротрещины на поверхности стекла [31].

Влияние химического состава на прочность стеклянных волокон

Режим разрушения стеклянных волокон имеет определяющее значение для понимания влияния химического состава на прочность волокна. В таблице 1 показаны свойства стекловолокон с различным химическим составом. Уравнение Гриффитса указывает на то, что разрушение будет происходить в присутствии дефекта конкретной степени тяжести также, что конечная прочность будет зависеть от межфазной поверхностной энергии (γ_f) и модуля Юнга (E), свойств, конкретных для состава.

Поэтому, соотнесение химического состава стекла непосредственно к достижимой прочности показывает, что прочность конечных волокон (приготовленные в одинаковых условиях с аналогичным распределением дефектов), будет напрямую зависеть от химического состава стекла. Прочность стекловолокна можно представить двумя способами: 1) внутренняя прочность, связанная с конкретным составом стекла, определенная по результатам испытаний на растяжение одного волокна и 2) прочность конечного продукта, которая является функцией химического состава стекла, а также диаметра нити, процесса получения, типа замасливателя, количества нитей в пряди и формы. Во втором случае, сбор сопоставимых данных затруднен, так как один и тот же химический состав стекла может быть использован для получения различного вида готовой продукции. В результате, самый эффективный способ сравнения прочности стеклянных волокон - испытание на растяжение одного волокна. Во время испытания на растяжение одного волокна, нить зажимается на обоих концах и удлиняется с постоянной скоростью до тех пор, пока не происходит разрыв (разрушение образца).

Таблица 1 - Основные свойства стеклянных волокон разного типа [32].

Свойство	Тип волокна						
	A	C	S	E (с бором)	E (без бора)	Кварц	Базальт
Температура формования, °С	1260-1300	1213-1235	1565	1160-1196	1260	2300	1350-1450
Температура плавления, °С	1180-1200	1159-1166	1500	1066-1077	1200	1670	1200-1300
Плотность, г/см ³	2.6-2.7	2.66-2.68	2.48-2.49	2.54-2.55	2.62	2.15	2.67
Прочность, МПа	3100-3500	3100-3500	4380-4590	3100-3500	3100-3500	3400	2700-3100
Модуль упругости, ГПа	72-74	80-81	88-91	76-78	80-81	69	70-90
Удлинение до разрыва, %	2.0-2.4	4.5-4.9	4.5-4.9	4.5-4.9	4.6	5	3

В зависимости от химического состава стекла структура волокна будет изменяться иначе при растяжении за счет удлинения волокна до разрыва. Несмотря на то, что скорость, с которой волокно подвергается нагрузке, остается постоянной, величина нагрузки увеличивается от начала испытания до момента разрушения образца. Прочность стекловолокна - это максимальное напряжение, необходимое для инициирования разрушения. Термическая и механическая предыстории, условия вытяжки, диаметр волокна, и условия испытания - это ключевые элементы при сравнении прочности стекловолокна. Структура вытянутого стекловолокна будет отличаться от структуры соответствующего объемного стекла идентичного состава. Скорость закалки и направленное напряжение, применяемое к стеклянному волокну в процессе вытягивания, вызывает растяжение структурных единиц внутри волокна и приводит к изменению физических свойств. Кроме того, поверхность волокна закаливается гораздо быстрее, чем сопоставимые образцы объемного стекла, что приводит к появлению сжимающих напряжений на поверхности волокна. В результате волокно будет иметь более высокую прочность на разрыв, более низкие значения плотности,

модуля Юнга, показателя преломления, теплопроводности, более низкую удельную теплоту, однако, более высокую реакционную способность [33, 34].

Влияние условий получения стеклянных волокон

Волокна отличаются по свойствам от эквивалентных объемных стекол, но также они могут отличаться друг от друга в зависимости от свойств расплава, вязкости, условий вытяжки и последующей обработки. Непрерывное стекловолокно, как правило, вытягивается в определенном интервале вязкости расплава [35]. Скорость изменения вязкости расплава, будь то исходного сырья или предварительно сформованных стеклянных шариков, будет влиять на степень гомогенизации получаемого стекловолокна. Кэмерон продемонстрировал зависимость между временем выдержки расплава и прочностью волокна на основе Е-стекла в различных условиях и показал, что измеренный уровень прочности может изменяться в пределах от 5 до 15 % в зависимости от термической предыстории стекла [36].

Температура, при которой структура равновесной жидкости заморожена в стекле во время формования, известна как фиктивная температура (T_f). Изменения в термической предыстории и условий получения стекла можно качественно охарактеризовать с точки зрения фиктивной температуры. Измерения прочности кварцевых волокон, полученных при различных условиях с различными фиктивными температурами, показали, что увеличение фиктивной температуры приводит к повышению прочности стекла [37]. Термическая предыстория и условия формования стекла отличаются и влияют на получение конечной продукции с различными физическими свойствами. Значения прочности для различных композиций стекла довольно трудно интерпретируются, поскольку влияние условий плавления, формирования и параметров тестирования редко изучается.

1.2.3.1. Методы упрочнения стекла и стеклянных волокон

Применение дополнительной обработки позволяет значительно улучшить механические свойства стеклянных волокон за счет «залечивания» поверхностных дефектов. Существуют две принципиально различных методики - повышение качества поверхности и создание остаточных сжимающих напряжений в приповерхностном слое стекла.

1) Методы повышения качества поверхности

Метод повышения качества поверхности стекла сводится к уменьшению количества и глубины поверхностных микротрещин или увеличению радиуса кривизны их вершин. Он состоит в травлении стеклянных волокон в водных растворах неорганических кислот. Проктор [38] предложил механизм упрочнения стекла при обработке во фтористоводородной кислоте (HF), который заключается в увеличении радиуса закругления вершины трещины (r_0), что

приводит к уменьшению локального напряжения (рисунок 5). При этом уменьшается толщина слоя стекла с c_0 до h_1, h_2 .

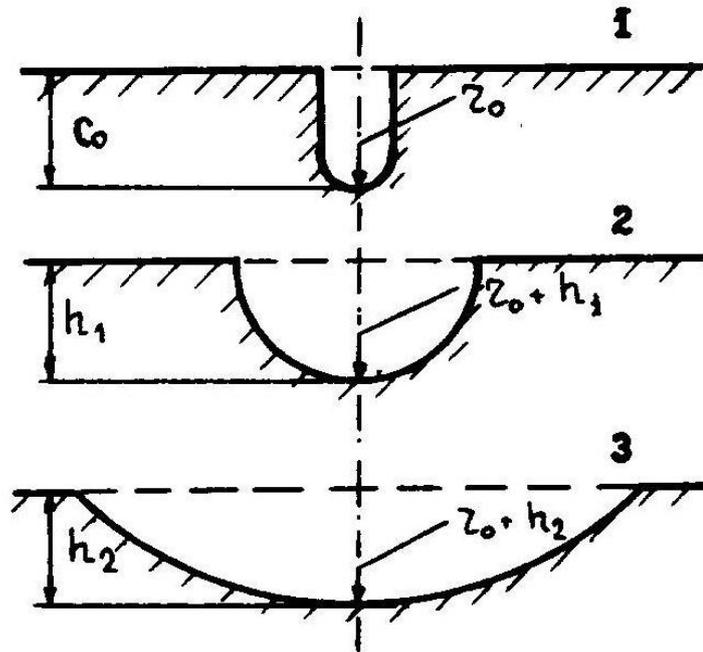


Рисунок 5 - Механизм упрочнения стекла химической полировкой [38].

При этом раствор фтористоводородной кислоты проникает в микротрещину очень медленно и потому травление вызывает эффект выравнивания поверхности, однако с помощью электронной микроскопии было показано, что глубина трещины при травлении стекла увеличивается [39]. Толщина стравленного слоя, приводящая к наибольшему увеличению прочности, зависит от дефектности поверхности. При этом процесс удаления поверхностных дефектов сопровождается процессом вывода на поверхность внутренних дефектов.

При взаимодействии стеклянной поверхности с раствором неорганических кислот происходит вымывание катионов из стеклянной сетки (выщелачивание). Изначально считалось, что эффект выщелачивания катионов связан с силой кислоты, и соответственно, с концентрацией катиона H^+ [40]. Однако последующие работы показали, что анион кислоты так же может играть значительную роль, если с его участием происходит образование нерастворимых солей или комплексов с соответствующими катионами из стеклянной поверхности. Таким образом, происходит связывание «вытянутого» катиона.

В работе [41] исследовалось влияние обработки поверхности Е-стекла соляной кислотой (HCl) с различной концентрацией. Наибольшая скорость коррозии наблюдалась при концентрации 3 М; при низких концентрациях кислоты недостаток ионов водорода предотвращает выщелачивание катионов из стекла. При более высоких концентрациях

комплексообразующий анион связывается с конкретным катионом на поверхности стекла и предотвращает вымывание других ионов. В случае с HCl таким катионом выступает Fe^{3+} , образующий комплексы $[\text{Fe}(\text{Cl})_4]^-$. Подобные комплексы образуются и при травлении в растворах HBr и HI [42], однако скорость этого процесса значительно снижается по сравнению с HCl из-за более низкой устойчивости соответствующих комплексов.

Выщелачивание катионов, таких как Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ и частично Al^{3+} и Fe^{3+} в кислой среде приводит к увеличению числа силанольных групп на поверхности стекла [43]. Было показано, что после обработки стеклянных волокон в растворе соляной кислоты, помимо «залечивания» поверхностных дефектов, увеличивается поверхностная энергия, а также адгезия к полимерному связующему [44].

Основным недостатком данного метода является механическая, термическая и химическая повреждаемость стекла, а также ухудшение его оптических свойств. Серьезным препятствием для широкого применения метода химической полировки является необходимость использования токсичных сред, а также большой расход фтористоводородной кислоты.

Кроме метода химической обработки поверхности стекла, существуют другие методы, такие как огненная и механическая обработка. Суть первого способа состоит в непродолжительном контакте высокотемпературного пламени с поверхностью стекла. При этом за счет сил поверхностного натяжения происходит «залечивание» дефектов, находящихся на поверхности, и заплавка трещин микроскопических размеров. В результате температурной обработки возобновляются дефектные химические связи в трещинах и микродефектах, это ведет к увеличению прочности стекол [45]. Основа метода механической обработки состоит в шлифовке поверхности стекла. Этот способ, как правило, применяют для объемных стекол, и к волокнам этот метод не пригоден из-за их малых размеров [46].

2) Методы создания остаточных сжимающих напряжений

Поверхностное сжимающее напряжение искусственно снижает приложенное к телу внешнее растягивающее напряжение, обеспечивая тем самым увеличение прочности на величину сжимающего напряжения

$$\sigma_y = \sigma_0 + |\sigma^o| \quad (3)$$

где σ_y, σ_0 - прочность упрочненного и исходного стекол; σ^o - сжимающее напряжение на поверхности стекла.

Создание в поверхностных слоях сжимающего напряжения приводит к возникновению во внутренних слоях растягивающего напряжения.

Существует три основных способа создания сжимающих напряжений: изменение термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) поверхностного слоя, закалка и ионообменная модификация.

а) Если ТКЛР поверхностного слоя стекла при высокой температуре снизить на некоторую величину относительно остальной части, то в этом слое на стадии охлаждения возникают сжимающие напряжения, величина которых определяется выражением:

$$\sigma = \frac{E_2(\alpha_2 - \alpha_1)(T_2 - T_1)}{(1 - \mu) \left(1 + \frac{h_2 E_2}{h_1 E_1}\right)} \quad (4)$$

где α_2 - ТКЛР поверхностного слоя, h_2 - толщина поверхностного слоя, E_2 - модуль упругости поверхностного слоя; α_1 , h_1 , E_1 - параметры остальной части стекла; T_1 - температура измерения напряжения; T_2 - температура, при которой α_1 снижается до α_2 . При $h_1 \gg h_2$ и $E_1 \approx E_2$ предыдущее уравнение упрощается:

$$\sigma = \frac{E(\alpha_2 - \alpha_1)(T_2 - T_1)}{1 - \mu} \quad (5)$$

В данных уравнениях не учитывается скорость охлаждения, градиент изменения ТКЛР, возможность появления дефектов в слое [47]. Известно два метода изменения ТКЛР стекла - эмалирование и обесщелачивание.

В методе эмалирования тонкие слои стекла с низким ТКЛР накладываются на стекло с более высоким ТКЛР, и при охлаждении в поверхностных слоях образуются сжимающие напряжения. Величина сжимающих напряжений, определяющих эффект упрочнения, зависит как от разницы в коэффициентах термического расширения стекла и эмали, так и от толщины слоя глазури [48]. Преимущество данного метода заключается в его доступности и в отсутствии особых требований по химическому составу используемого стекла. К слабым сторонам метода эмалирования относится то, что эмаль, разработанная и применяемая для упрочнения стеклоизделий одного химического состава, не может быть применена для упрочнения стекла другого состава; а также при применении данного способа упрочнения происходит значительное изменение рельефа поверхности стеклоизделия.

Метод обесщелачивания или дезалкализации основан на разнице между ТКЛР стеклянной поверхности обогатенного оксидом кремния и ТКЛР его остаточной части. Изменение химического состава поверхностного слоя стекла, и как следствие изменение его ТКЛР происходит за счет высокотемпературной обработки поверхности стекла в присутствии кислых газов, таких как SO_2 , SO_3 , а также в растворах минеральных кислот и в расплавах солей, таких как $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, KHSO_4 , NaHSO_4 .

Химический состав стекла, тип и концентрация среды дезалкализации, температура и время обработки являются основными факторами, влияющими на конечное значение

прочности. Помимо изменения ТКЛР поверхностного слоя происходит «залечивание» поверхностных дефектов за счет термообработки, ионного обмена натрия, содержащегося в стекле, на калий, а также травления (в процессе обработки в расплавах солей) [47].

Сущность метода закалки состоит в том, что в результате охлаждения материала от температуры, которая намного выше температуры стеклования (при этом стекло имеет пластичные свойства), создаются постоянные внутренние напряжения в материале. В процессе мгновенного охлаждения в первую очередь непосредственно остывают наружные слои, а внутренние - еще характеризуются наличием достаточно высокой температуры, однако данные слои пытаются образовать более плотную структуру, которая характеризуется меньшей величиной мольного объема. Но данный процесс формирования компактной структуры ограничивают остывшие поверхностные слои стекла, вследствие этого наблюдается формирование внутренних напряжений, которые растягивают внутренние слои и сжимают поверхностные слои материала [3].

Толщина материала значительно влияет на степень закалки, и чем больше толщина стекла, тем значительно результативнее процесс закалки. Стоит отметить, что к увеличению прочности материала приводит повышение скорости охлаждения, для этих целей применяется режим, обеспечивающий принудительную циркуляцию воздушных масс. Для более быстрого процесса охлаждения используют различные жидкостные среды, применяемые в качестве закалочных сред: это расплавы металлов и солей, различные минеральные масла и кремнийорганические жидкости. Но к вышесказанному следует добавить, что на волокнах процесс закалки имеет низкую эффективность за счет нивелирования данного эффекта [49].

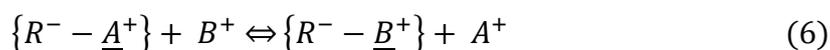
Методика ионообменного упрочнения включает в себя обмен щелочными ионами между поверхностью стекла и расплавом соли при температурах ниже T_g . При этом, происходит замещение щелочных ионов маленького радиуса, присутствовавших в стекле (например, ионов натрия), на ионы большего радиуса из солевого расплава (например, ионы калия). Поверхностные слои стекла стремятся расшириться, однако этому препятствуют внутренние слои. В результате в поверхностных слоях стекла формируются сжимающие, а во внутренних слоях - растягивающие напряжения [50].

Распределение напряжений в стекле, подвергнутом упрочнению ионным обменом, отличается от распределения напряжений в закаленном стекле значительно меньшей толщиной приповерхностного слоя, в котором действуют сжимающие напряжения, и существенно более высокими значениями самих сжимающих напряжений. Ионообменный метод позволяет создавать остаточные сжимающие напряжения при температурах ниже T_g , что исключает вязкую деформацию стеклоизделий.

К числу недостатков метода ионообменного упрочнения стекла относится то, что эффективность его использования сильно зависит от диффузионной подвижности обменивающихся ионов, которая определяется химическим составом стеклообразного материала, температурой и типом обменивающихся ионов [51].

Известно, что в результате ионного обмена происходят два типа процессов - диффузионные и релаксационные. Первые приводят как к модификации химического состава стекла, так и к появлению напряжений в ионообменных слоях стекла; вторые - к ослабеванию данных напряжений. При этом процессы формирования, релаксации напряжений могут носить иной характер связи от химического состава стекла, температуры, длительности ионного обмена. На первоначальном этапе процесс упрочнения переноса ионов калия из расплава соли ведет к образованию сжимающих напряжений в областях, расположенных близко к поверхности стекла (т.е. приповерхностные слои), при этом существенное повышение температуры, длительности ионного обмена увеличивает вероятность образования релаксационных процессов [52].

Ионный обмен представляет собой обратимую химическую реакцию. В общем виде ее можно записать следующим образом:



где R^- - матрица ионообменного материала с фиксированным ионом; A^+ и B^+ - подвижные противоионы [53].

При обработке силикатного стекла с подвижными ионами A^+ в расплаве соли, содержащей ионы B^+ , кинетика реакции определяется скоростями следующих разделенных во времени и пространстве последовательных стадий:

- 1) доставки иона B^+ из объема расплава к поверхности стекла;
- 2) доставки иона B^+ от поверхности стекла к активным группам $R^- - \underline{A}^+$;
- 3) химической реакции обмена ионов $\underline{A}^+ \Leftrightarrow B^+$;
- 4) отвода иона A^+ от места обмена к поверхности стекла;
- 5) отвода иона A^+ от поверхности стекла в объем расплава.

Скорость процесса определяется скоростью наиболее медленной стадии. При ионном обмене лимитирующими стадиями являются стадии 2 и 4. Суммарный процесс можно описать коэффициентом взаимодиффузии \bar{D} :

$$\bar{D} = \frac{D_A D_B}{D_A C_A + D_B C_B} \quad (7)$$

где D_A и D_B - коэффициенты диффузии ионов A и B , а C_A и C_B - их концентрации.

Температурная зависимость коэффициента диффузии подчиняется уравнению Аррениуса:

$$D = A_D \exp\left(\frac{-U_D}{RT}\right) \quad (8)$$

где A_D - предэкспоненциальный множитель; U_D - кажущаяся энергия (энтальпия) активации; T - абсолютная температура; R - газовая постоянная. Энергию активации диффузии определяется как:

$$U_D = -R \frac{d \ln D}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (9)$$

Решающее влияние на кинетику образования остаточных напряжений оказывает состав стекол, так как ионообменные свойства силикатных стекол определяются их структурой. Стекло, предназначенное для ионообменного упрочнения, должно: 1) содержать в достаточном количестве подвижные противоионы A^+ , способные обмениваться на ионы большего радиуса B^+ из внешнего источника; 2) обладать высоким коэффициентом взаимодиффузии ионов A^+ и B^+ .

1.2.4. Модуль упругости

Модуль упругости или модуль Юнга (E) отличается от прочности волокна, так как физические свойства не зависят от поверхностных дефектов. Модуль упругости, в основном, зависит от условий формования волокон и химического состава стекла. Как правило, модуль упругости стеклянных волокон ниже, чем модуль отожженного объемного стекла эквивалентного состава. Удлинение структуры, более низкая плотность стекла, и термическая предыстория стекловолокна все это способствует уменьшению определяемого модуля упругости, которое может быть на 10 % меньше, чем соответствующее значение объемного отожженного стекла.

Исследования показали, что существуют несколько способов увеличения модуля упругости стеклянного волокна. Добавки оксида бериллия (BeO) к силикатным стеклам приводят к значительному увеличению модуля упругости. Бэкон [54] исследовал трехкомпонентные стекла ($SiO_2-Al_2O_3-MgO$) при добавлении оксида бериллия. Было показано, что модуль Юнга увеличивается до 112 ГПа. Для стекол состава 50 % SiO_2 , 35 % Al_2O_3 , 7.5 % MgO и 7.5 % BeO модуль упругости был на 29 % выше, чем у S-2 стекла. Бериллий обладает высокой валентностью и малым ионным радиусом, что позволяет ему плотно координировать четыре атома кислорода и влиять на увеличение модуля Юнга стекла. Однако BeO токсичен и поэтому является непрактичной добавкой для использования в коммерческих целях. Увеличение содержания Al_2O_3 в стекле за счет SiO_2 также оказывает существенное влияние на модуль упругости. Бэкон изучал увеличение содержания оксида алюминия по отношению к

оксидам кремния и магния. При большем содержании Al_2O_3 , вводимом вместо диоксида кремния, образуется прочная алюмокремнекислородная сеть с модифицирующими оксидами, обеспечивая уплотнение структуры, что приводит к увеличению жесткости и модуля упругости [55]. Добавление оксидов редкоземельных элементов, таких как Y_2O_3 и La_2O_3 , также приводят к увеличению модуля упругости стекла [56]. Трехкомпонентные стекла $SiO_2-Al_2O_3-MgO$, включающие La_2O_3 или Y_2O_3 , обладают значениями модуля упругости между 100 и 130 ГПа соответственно. Основным недостатком использования данных оксидов заключается в их отрицательном влиянии на плотность стекла в связи с высокой молекулярной массой Y_2O_3 и La_2O_3 . Было показано, что добавки TiO_2 , ZrO_2 [57], ZnO [8] или CuO [58] также положительно влияют на величину модуля Юнга в трехкомпонентных системах. Как правило, эти модифицирующие оксиды присутствуют в сочетании с другими оксидами. Стекла, содержащие в своей структуре азот, или оксинитридные стекла, также демонстрируют высокие значения модуля упругости, величины могут достигать 243 ГПа [59]. Азот, имеющий три валентных электрона, образует дополнительную связь по сравнению с кислородом в структуре, что приводит к образованию гораздо более жесткой структуры стекла с улучшенными эластичными свойствами. Такие стекла плавятся в инертной атмосфере N_2 или химически активных восстановительных атмосферах, что делает обычное плавление этих материалов затрудненным. При получении волокон из оксинитридных стекол необходимо наносить специальные покрытия из углерода с нитридом бора или использовать молибденовые питатели.

2. Связующие для армированных полимерных материалов

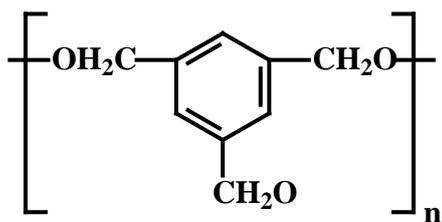
В качестве связующих для армирующих наполнителей часто используются полимерные материалы с жесткой сетчатой структурой. Такие полимерные матрицы обладают довольно высокой термостойкостью, способностью к формированию, после температурного отверждения, сравнительно неплавких, нерастворимых остатков. Данные характеристики являются неотъемлемой частью в процессах практического применения разных конструкционных и электроизоляционных армирующих пластиков на основе данных полимерных матриц. В дополнение, формирование монолитных волокнистых полимерных композиционных материалов возможно только на основе полимерных матриц, которые имеют сравнительно большие значения модуля упругости и высокоэластичности, а также высокие когезионную и адгезионную прочности [60].

Полимерные связующие можно разделить на два основных вида в зависимости от их строения, свойств и особенностей получения армированных материалов:

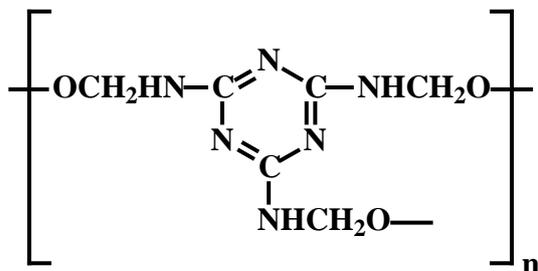
1) Отверждающиеся полимерные материалы (реактопласты), представляют собой полимерные или полимерообразующие реакционные системы, на основе твердых или жидких, реакционноспособных олигомеров, которые при увеличении температуры способны переходить в вязкотекучее состояние. Данный вид связующих отверждается либо за счет термической обработки, либо при добавлении к ним определенных сшивающих агентов - отвердителей. При этом после отверждения они являются трехмерными полимерными системами. По виду реакционноспособных компонентов реактопласты можно разделить на следующие основные виды:

- фенопласты (на основе фенолформальдегидных смол);
- аминопласты (на основе меламино- и мочевиноформальдегидных смол);
- полиэфирные смолы (на основе насыщенных полиэфиров, отверждаемых путем сшивки стиролом, акриловыми мономерами, полиалкиленгликольмалеинатом и полиалкиленгликольфумаратом);
- эпоксидные (эпоксидиановые) смолы, отверждаемые многофункциональными спиртами, аминами, карбоновыми кислотами и др. Часто для эпоксидных смол горячего отверждения используется в качестве отвердителя триэтаноламинтитанат (ТЭАТ), а для смол холодного отверждения полиэтиленполиамин (ПЭПА).

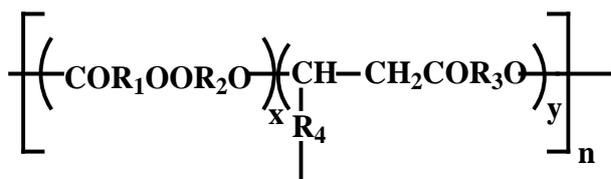
Строение фрагментов основных типов термореактивных матриц может быть представлено следующим образом:



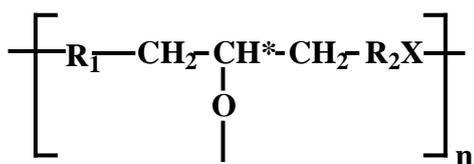
Фенольные (фенолформальдегидные) смолы



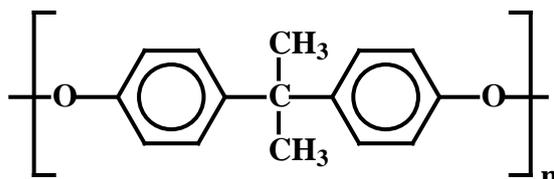
Меламиновые (меламинформальдегидные) смолы



Полиэфирные смолы на основе ненасыщенных полиэфиров, отвержденные стиролом, акриловыми мономерами: полиалкиленгликольмалеиатом(-фумаратом)



Эпоксидные (эпоксидиановые) смолы, отвержденные многофункциональными спиртами, аминами, карбоновыми кислотами.



где R₁ - это

Свойства термореактивных матриц различаются от их структуры и приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Основные свойства некоторых видов терморезистивных матриц [61].

Свойства	Фенольные	Меламиновые	Полиэфирные	Эпоксидные
Плотность, г/см ³	1.2-1.3	1.2	1.1-1.3	1.15-1.26
Модуль упругости при растяжении, ГПа	5-8	7-10	2-4.5	3-5.5
Прочность, МПа, при:				
растяжении	40-70	40-55	30-70	100-149
сжатии	75-140	150-200	50-70	100-320
изгибе	70-120	55-100	30-150	80-220
Удлинение при разрыве, %	1.5-3	0.5-1	2-6	2-6
Усадка при отверждении, %	1-2	-	2-2.5	0.5-1
Ударная вязкость, кДж/м ²	5-20	2.5-6	5-15	19-40
Температура размягчения по Мартенсу, °С	160-180	160-240	50-100	100-170

Полиэфирные и эпоксидные смолы являются наиболее прочными среди реактопластов и поэтому получили большое распространение для получения композиционных материалов для разных сфер применения. В частности, из-за хороших механических свойств, устойчивости к поглощению влаги, стойкости к воздействию агрессивных жидкостей и сред, долговечности в эксплуатации и универсальности применения, эпоксидная смола, наиболее часто используется в качестве матрицы для композиционных материалов на основе волокнистых армирующих наполнителей. Лопесто и сотр. [62] провели сравнение механических свойств двух эпоксидных ламинатов, изготовленных методом вакуумной инфузии, армированных базальтовыми и Е-волокнами. Было показано, что базальтопластики обладают сравнительно более высокими значениями модуля упругости, прочности при сжатии и изгибе, а также сопротивлением ударному воздействию (рисунок 6). Кроме того, испытания ламинатов на прочность при межслоевом сдвиге показывают хорошую адгезию между базальтовыми волокнами и эпоксидной матрицей, сравнимую с Е-стеклом.

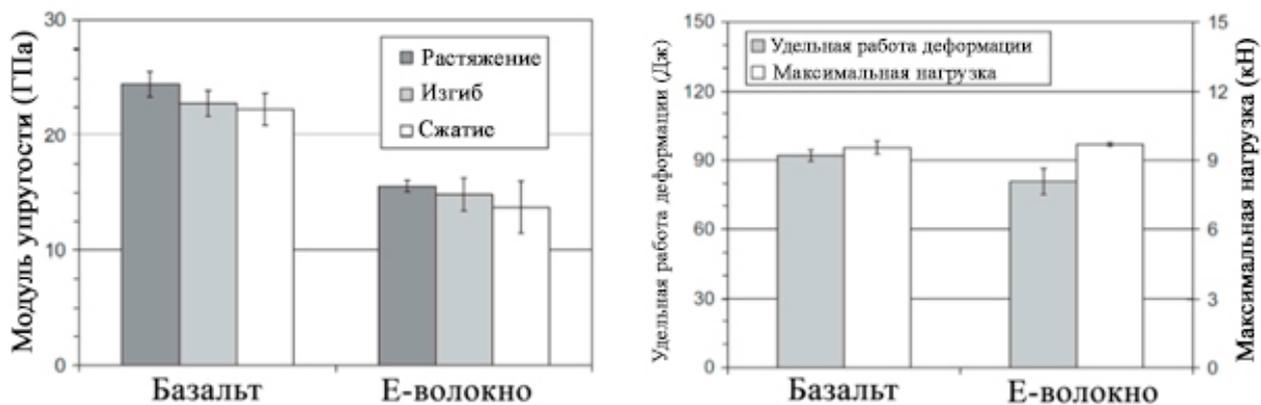


Рисунок 6 - Сравнение механических свойств полимерных композиционных материалов, армированных базальтовыми и E-волокнами [62].

Еще одним положительным аспектом применения эпоксидных смол является их низкая усадка в процессе отверждения: винилэфирные смолы дают усадку до 2.5 %, тогда как эпоксидные смолы дают усадку менее чем 1 %. Из-за отсутствия стирола, эпоксидные смолы имеют значительно меньшее количество токсичных выбросов во время процесса отверждения, чем при использовании винилэфирных смол, что делает возможным их использование при производстве с «открытой формой», например, методами ручной кладки или вакуумной инфузии [63].

Большое внимание уделяется вопросу изучения коррозии эпоксидных композиционных материалов, армированных базальтовыми волокнами, в агрессивных средах. Деградация в морской воде эпоксидных композитов, армированных базальтовыми и стеклянными тканями, изготовленных с использованием процесса горячего прессования, изучалась в работе [64]. Образцы погружались в искусственную морскую воду до 90 дней, приготовленную путем смешивания морской соли с дистиллированной водой, концентрацию соли поддерживали на уровне 6 мас. %, при температуре от 25°C. Было показано, что коррозия эпоксидных композитов, армированных базальтовыми волокнами, была схожей со стеклопластиковыми. На основании полученных экспериментальных результатов, авторы пришли к выводу о том, что эффективное снижение содержания Fe^{2+} в базальтовых волокнах может привести к более высокой стабильности в морской воде.

Ванг и сотр. [65] изучали химическую стойкость эпоксидных композитов, армированных однонаправленными базальтовыми волокнами. Для этой цели, композиты были погружены в восемь видов водных растворов, а именно 30 % медный купорос, 5 % раствор хлористоводородной кислоты, 5 % раствор азотной кислоты, 10 % раствор гидроксида натрия, насыщенный раствор карбоната натрия, 10 % раствор аммиака, в ацетон и дистиллированную воду в течение различных промежутков времени при комнатной температуре. Затем был проведен мониторинг прочности при изгибе после каждого периода погружения. Результаты

экспериментов показали, что поведение коррозии композиционных материалов сильно отличается из-за различных механизмов коррозии базальтовых волокон в кислых и щелочных средах. В частности, в щелочных средах модуль упругости при изгибе сравним с исходным значением, в то время как прочность при изгибе постепенно уменьшается. В кислых средах предел прочности при изгибе и модуль упругости снижаются одинаково.

Одно из современных направлений в изучении свойств армированных композиционных материалов включает в себя работы, связанные с модификацией эпоксидных смол для улучшения механических свойств композиционных материалов на их основе. В работе [66] анализировали влияние добавок функционализированных многостенных углеродных нанотрубок на свойства эпоксидных ламинатов, армированных базальтовыми волокнами. Было показано, что добавление многослойных углеродных нанотрубок в эпоксидное связующее приводит к повышению модуля упругости, однако, механические свойства не зависят от поверхностной модификации нанотрубок. Ким и сотр. [67] также исследовали влияние модификации эпоксидного связующего углеродными нанотрубоками на механические свойства базальтопластиков. Результаты исследования показали, что прочность при изгибе и трещиностойкость композиционных материалов с нанотрубками, обработанными силановыми аппретами, выше, чем после обработки кислотой. Исследование с помощью СЭМ показало, что улучшение механических свойств связано с однородностью распределения наночастиц в связующем и усиление межфазного взаимодействия между модифицированными нанотрубками и эпоксидной смолой, используемой в качестве матрицы.

Некоторые авторы проводили сравнение двух видов матриц на основе эпоксидных и винилэфирных смол. В частности, в работе [68] исследовали механические свойства композиционных материалов на основе винилэфирных и гибридных винилэфирных/эпоксидных смол с тремя различными соотношениями 1:3, 1:1 и 3:1, армированных базальтовыми волокнами. Экспериментальные результаты показали, что ударная вязкость хрупкого винилового эфира увеличивается за счет гибридизации с эпоксидной смолой. Авторы утверждают, что гибридные системы смол в исследуемом диапазоне образуют взаимопроникающую сетевую структуру, которая может быть очень выгодной для получения высокопрочных композиционных материалов.

Коломбо и сотр. [69] изучали усталостную прочность базальтопластиков с использованием в качестве матрицы винилэфирные и эпоксидные смолы. Было показано, что композиционные материалы на основе эпоксидной смолы показывают более высокие механические свойства по отношению к виниловоэфирным смолам.

В работе [70] проведено сравнительное исследование эпоксидных и винилэфирных смол, армированных базальтовыми и E-волокнами. Механические свойства композитов

определяли методом трехточечного изгиба и методом изгиба короткой балки. Экспериментальные результаты показали более высокий модуль упругости при изгибе и прочность при межслоевом сдвиге у образцов, армированных базальтовыми волокнами, по сравнению с пластиками, армированными E-волокном.

Композиционные материалы на основе виниловых эфиров, армированные базальтовыми и E-волокнами, были подвергнуты испытанию на изгиб и межслоевой сдвиг, а также ударным испытаниям при трех энергиях удара (7.5, 15 и 22.5 Дж) [71]. Близкие значения устойчивости к повреждениям при ударах были получены для двух видов композиционных материалов, с небольшим превосходством для пластиков, армированных базальтовыми волокнами. Кроме того, авторы заявили, что принципиальное отличие представлено наличием более расширенной области расслаивания у ламинатов, армированных E-волокном, чем ламинатов, армированных базальтовыми волокнами.

Так же как для эпоксидных смол, особое внимание уделяется изучению влияния модификации винилэфирных смол на улучшение механических свойств армированных композиционных материалов. В работе [72] изучалось влияние полых полимерных микросфер на механические и термические свойства стекло-, базальто- и углепластиков на основе виниловых эфиров. Экспериментальные данные показали, что при добавлении полых полимерных микросфер удельный изгиб и удельная ударная прочность композиционных материалов увеличиваются. С другой стороны, было установлено снижение модуля упругости при изгибе. Термическая стабильность чистого винилового эфира увеличивается при добавлении армирующих волокон, но уменьшается с включением полых полимерных микросфер. На основании экспериментальных данных авторы утверждают, что главный усиливающий эффект армированного волокном композита на основе винилового эфира регулируется типом используемого волокна, в то время как добавление полых полимерных микросфер повышает пластичность композитов.

Как уже говорилось выше, исследования по использованию базальтовых волокон в качестве армирования термореактивных полимерных композитов были выполнены с использованием в качестве матрицы в основном эпоксидных смол, а в некоторых случаях, сложных виниловых эфиров. Однако полиэфирная смола также может быть использована вследствие таких преимуществ, как экономическая эффективность, легкость в технологическом использовании, более низкая плотность.

Фурановые смолы являются еще одним классом термореактивных смол, которые в последнее время используются в качестве матриц для композитов, армированных базальтовыми волокнами. В отличие от фенольных смол, которые синтезируются из высокотоксичных и опасных соединений фенола и формальдегида, фурановые смолы

основаны на фурфуроловом спирте, который является менее токсичным компонентом. Лопес де Вергара и сотр. [73] изучали поведение фурановых композитов, армированных базальтовыми волокнами, изготовленных с помощью микроволновой технологии. Было показано, что микроволновая обработка композитов приводит к более высоким значениям прочности при межслоевом сдвиге, порога силы отслаивания, а также прочности при растяжении, чем у необработанных образцов.

2) Термопластичные полимерные матрицы (термопласты) на основе линейных полимеров при переработке не изменяют своего химического строения. Термопласты характеризуются высокой ударной вязкостью и трещиностойкостью. Пластики на основе термопластов обладают средней механической прочностью, и за счет подвижности макромолекул их усталостная прочность мала. Поэтому данный вид полимерных связующих применяется для элементов, не несущих механической нагрузки.

Термопласты являются линейными или разветвленными карбо- или гетероцепными полимерами, сополимерами и их смесями. При нагревании они обратимо переходят в размягченное или расплавленное состояние [74].

Наиболее распространенными являются термопласты на основе карбоцепных полимеров - полиолефины (полиэтилен, полипропилен), поливинилхлорид, полистирол, полиакрилаты и другие. Главными преимуществами таких полимерных связующих - это доступность и дешевизна, однако, они имеют невысокие термические характеристики. Также широко используются термопластичные гетероцепные полимеры: полиамиды и сополиамиды (поликапроамид - капрон, нейлон 6, полигексаметиленадипамид - анид, нейлон 66); сложные полиэфиры (полиэтилентерефталат), линейные полиуретаны.

Особое место среди карбоцепных полимеров занимают фторопласты (фторполимеры и сополимеры), имеющие высокие температуры плавления, термо-, хемостойкость, негорючесть, антифрикционные свойства.

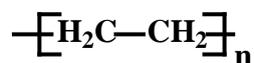
Свойства основных видов наиболее распространенных термопластов приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Основные свойства некоторых термопластов и термопластичных матриц [75].

Свойства	ПЭВП	ПЭНП	ПП	ПА 6	ПА 68	ПВХ
Плотность, г/см ³	0.95	0.92-0.93	0.9-0.92	1.13-1.14	1.11-1.12	1.35-1.43
Модуль упругости при растяжении, ГПа	1-2	0.5-1	0.5-1.5	2-4	3-5	2.8-4
Прочность, МПа, при:						
растяжении	28-40	10-20	30-35	60-65	50-60	40-70
сжатии	-	12-20	60-70	70-80	75-85	60-160
изгибе	-	11-17	90-120	90-100	80-85	70-120
Удлинение при разрыве, %	200-400	150-600	80-150	150-200	90-110	5-40
Ударная вязкость, кДж/м ²	-	-	-	150-170	100-120	-
Температура размягчения по Мартенсу, °С	50	-	55	55	60	-
Водопоглощение (24 ч), %	0	0	0	1.3-1.5	0.5-1	0.1-0.6

Строение некоторых видов термопластов можно представить следующим образом:

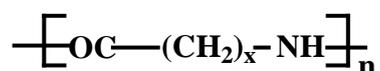
Полиэтилен (ПЭ) высокой и низкой плотности



Полипропилен (ПП)

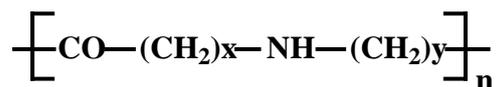


Полиамиды на основе ω-аминокислот (ПА 6; 8; 10; 11; 12 и др.)



где n = 5; 6; 8; 10; 11; 12.

Полиамиды на основе диаминов и дикарбоновых кислот (ПА 66; 68; 610; 612 и др.)



где $n = 4; 6; y=4; 6; 8; 10; 11; 12$.

Полипропилен и полиэтилен, широко используются в качестве термопластичных матриц для получения базальтопластиков. Впервые, Ботев и сотр. [76] изучали композиционные материалы, армированные различным содержанием рубленных базальтовых волокон, с использованием в качестве матрицы полипропилен и полипропилен, модифицированный малеиновым ангидридом (ПП-g-МА). Как показано в таблице 4, прочность и относительная деформация композитов на основе полипропилена, не модифицированного малеиновым ангидридом, уменьшается при увеличении содержания волокна, в то время как ударная вязкость увеличивается в четыре раза, по сравнению с неармированным полипропиленом. С другой стороны, было отмечено, что прочностные свойства полученных материалов и ударная вязкость значительно увеличивается с увеличением количества малеинового ангидрида.

Таблица 4 - Механические свойства ПП армированного базальтовыми волокнами [76].

Образец	Прочность (МПа)	Относительная деформация (%)	Ударная вязкость по Изоду (Дж/м)
ПП	29.5	17.5	6
ПП+10 мас. % базальтовых волокон	27.1	13.8	25.2
ПП+20 мас. % базальтовых волокон	25.8	12.1	26.2
ПП+30 мас. % базальтовых волокон	25.3	10.7	25.3
ПП+10 мас. % базальтовых волокон+5 мас. % ПП-g-МА	29.8	11.9	28.5
ПП+10 мас. % базальтовых волокон+10 мас. % ПП-g-МА	31.2	11.6	32.6
ПП+10 мас. % базальтовых волокон+20 мас. % ПП-g-МА	35.5	10.8	32.8

После данной работы некоторые авторы сосредоточили свое внимание на изучении механических свойств полипропилена, армированного базальтовыми волокнами. В работе [77] исследовались статические свойства полипропиленовых композитов, армированных различными минеральными волокнами (базальтовыми и керамическими), а также с различным содержанием армирующего компонента. Матко и сотр. [78] использовали коммерческие и некоммерческие (реактивные поверхностно-активные вещества, полученные в лаборатории) производные малеинового ангидрида в качестве аппретов, для улучшения адгезии между базальтовыми волокнами и полипропиленовой матрицей. Экспериментальные результаты показали, что как коммерческие, так и приготовленные в лаборатории межфазные добавки эффективны при низких концентрациях. Сравнительное исследование механических свойств полипропилена, армированного наноглиной, а также полипропилена, армированного рубленными базальтовыми волокнами, при различной температуре было проведено в работе [79]. Было показано, что добавление наноглины повышает предел текучести и модуль Юнга, однако, снижается предел прочности при растяжении. Кроме того, добавление рубленых базальтовых волокон увеличивает модуль Юнга композитов. Баштанник и сотр. [80] исследовали влияние температуры и обработки поверхности базальтовых волокон на механические свойства композитов на основе полиэтилена высокой плотности и сополимера 1,3,5-триоксана с 1,3-диоксоланом. Экспериментальные результаты показали, что модификация поверхности базальтовых волокон в кислых и щелочных средах, усиливает адгезию волокон к матрице. В частности, было обнаружено, что обработка в кислой среде, является более эффективной и значительно улучшает механические свойства композиционных материалов. Акинси [81] показал, что содержание базальтовых волокон влияет на структурную целостность и механические свойства композиционных материалов на основе полиэтилена низкой плотности. В частности, относительное удлинение при разрыве композитов уменьшается за счет увеличения количества базальтового волокна.

Кроме того, было обнаружено, что кристаллизация и твердость увеличивается за счет увеличения содержания доли базальтового волокна. Композиционные материалы на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), армированного базальтовыми волокнами, были оценены на устойчивость к трению и износу в условиях сухого скольжения [82]. Результаты показали, что показатели износа для неармированной матрицы и армированной базальтовыми волокнами возрастают с увеличением нагрузки и скорости скольжения. Кроме того, скорость износа композиционных материалов на основе базальтовых волокон существенно зависит от содержания армирующего наполнителя.

Помимо полиэтилена и полипропилена, другие термопластичные полимеры могут быть использованы в качестве матрицы для композитных материалов, армированных базальтовым

волокном. Например, трибологические свойства двух композиционных материалов на основе политетрафторэтилена, армированного углеродными волокнами, и базальтовыми волокнами по отношению к неармированной матрице исследованы Вонгом и сотр. [83]. Было показано, что углеродные волокна обладают хорошей адгезией к политетрафторэтиленовой матрице, тогда как базальтовые волокна наоборот слабо взаимодействуют с данным видом связующего. Политетрафторэтилен с высокой степенью кристалличности, армированный базальтовыми волокнами, показал наивысший уровень поглощения воды, что приводит к пластификации и уменьшению адгезии на границе раздела фаз волокно-матрица. В результате эти композиционные материалы демонстрировали самую высокую степень износа. В работах [84, 85] отмечаются триботехнические свойства полиимидных композитов, армированных базальтовыми волокнами, а также модифицированными твердыми смазочными веществами, такими как MoS_2 и графитом. В работе [84] было обнаружено, что низкое содержание базальтовых волокон приводит к улучшению трибологических свойств полиимидных композитов, при этом коэффициент трения и скорость износа уменьшается с увеличением скорости скольжения и нагрузки. Авторы также показали, что использование в качестве наполнителей MoS_2 и графита значительно улучшает износостойкость полиимидных композитов, армированных базальтовыми волокнами [85]. В работе [86], Деака и сотр. сравнили полиамид-6, армированный непрерывными и рубленными базальтовыми волокнами. Было показано, что ориентация волокон в изделиях, армированных непрерывными базальтовыми волокнами, принципиально отличается от армированных рубленными базальтовыми волокнами, что приводит к изотропной усадке при формовании композитов, чем при армировании непрерывными базальтовыми волокнами.

Влияние содержания нанотрубок на механические свойства полиамида-6, армированного базальтовыми волокнами, были исследованы в работе [87]. Было отмечено, что сочетание макро- и наноразмерного армирования значительно улучшает механические свойства композиционных материалов. В другой работе [88], изучались механические свойства гибридных нанокомпозитов на основе полиамида-6, армированного базальтовыми волокнами и монтмориллонитом. В частности, гибридные нанокомпозиты обладали высокой прочностью при растяжении и изгибе за счет синергетического эффекта. Кроме того, было отмечено, что наличие рубленых базальтовых волокон улучшает дисперсию наночастиц в полимерной матрице. Вязкость расплавленного ПА-6 довольно высока, что затрудняет пропитку пучков волокон термопластичной смолой. Чтобы преодолеть эту проблему, в качестве альтернативного способа получения ПА-6 был разработан метод анионной реактивной обработки.

Хото и сотр. [89] проанализировали использование ПА-6 в качестве матрицы для получения базальтопластиков. В работе исследовалось влияние образования пор при получении композиционного материала на их механические свойства. Влияние базальтового волокна на морфологию, механические свойства, контактный угол смачивания, плавление и кристаллизацию ПА-1012 и смеси поливинилиденфторид (ПВДФ)/полиметилметакрилат (ПММА) изучалось в соответствующих работах [90] и [91]. Увеличение содержания базальтовых волокон до 20 мас. % приводит к увеличению прочности при растяжении и изгибе. Температура плавления не зависит от присутствия базальтовых волокон, однако, степень кристалличности композитов увеличивается при увеличении содержания базальтовых волокон.

3. Адгезионные явления на поверхности раздела волокно-полимер

Современное рассмотрение адгезии армирующего волокнистого наполнителя и компонентов матрицы основывается на модели межфазного взаимодействия, в которой рассматриваются не только химические и физические взаимодействия между волокном и матрицей, но также структура и свойства волокна и матрицы вблизи границы раздела фаз. Эффективность передачи нагрузки между волокном и матрицей зависит от степени химического и механического взаимодействия. Кроме того, на свойства композиционного материала отрицательно сказывается присутствие структурных дефектов, таких как пустоты, примеси и микротрещины, которые имеют тенденцию концентрироваться в межфазной области. Поверхность раздела фаз определяется как межфазная область, простирающаяся от точки в слое, где локальные свойства начинают меняться от объемных свойств волокна до точки в матрице, где локальные свойства принадлежат объемной матрице. Свойства поверхности раздела фаз контролируются факторами, связанными со свойствами составляющих компонентов и процессом изготовления композиционного материала. Поверхность раздела волокно-матрица представляет собой двумерное пространство (2D), в то время как граница раздела между двумя фазами является трехмерным пространством (3D). Поверхность раздела фаз является гипотетической 2D плоскостью разделения двух разнородных фаз и компонентов. Граница раздела между двумя фазами представляет собой 3D-область определенно расположенных поверхностей волокно-матрица со свойствами, отличными и от волокна, и от матрицы [92]. Схематичное представление межфазной области может быть проиллюстрировано с использованием модели, которая позволяет показать множество различных составляющих этой области (рисунок 7). В пределах этой области может быть определено влияние различных компонентов на межфазную границу. Например, волокно может иметь неоднородности на поверхности, которые не присутствуют в объеме волокна. При этом площадь поверхности волокна значительно больше, чем его геометрические размеры из-за пор, углублений или трещин, присутствующих на поверхности. Также химический состав поверхности волокна может отличаться от его валового состава. Обработка волокон приводит к образованию новых химических групп на поверхности, что приводит к химически и структурно различным регионам взаимодействия между волокном и матрицей.

Воздействие воздуха перед получением композиционного материала приводит к адсорбции химических включений, которые изменяют свойства поверхности. Адсорбированные примеси десорбируются при повышении температуры в процессе получения композиционного материала и являются источником летучих веществ, которые приводят к наличию пустот, нарушающих поверхность раздела волокно-матрица.

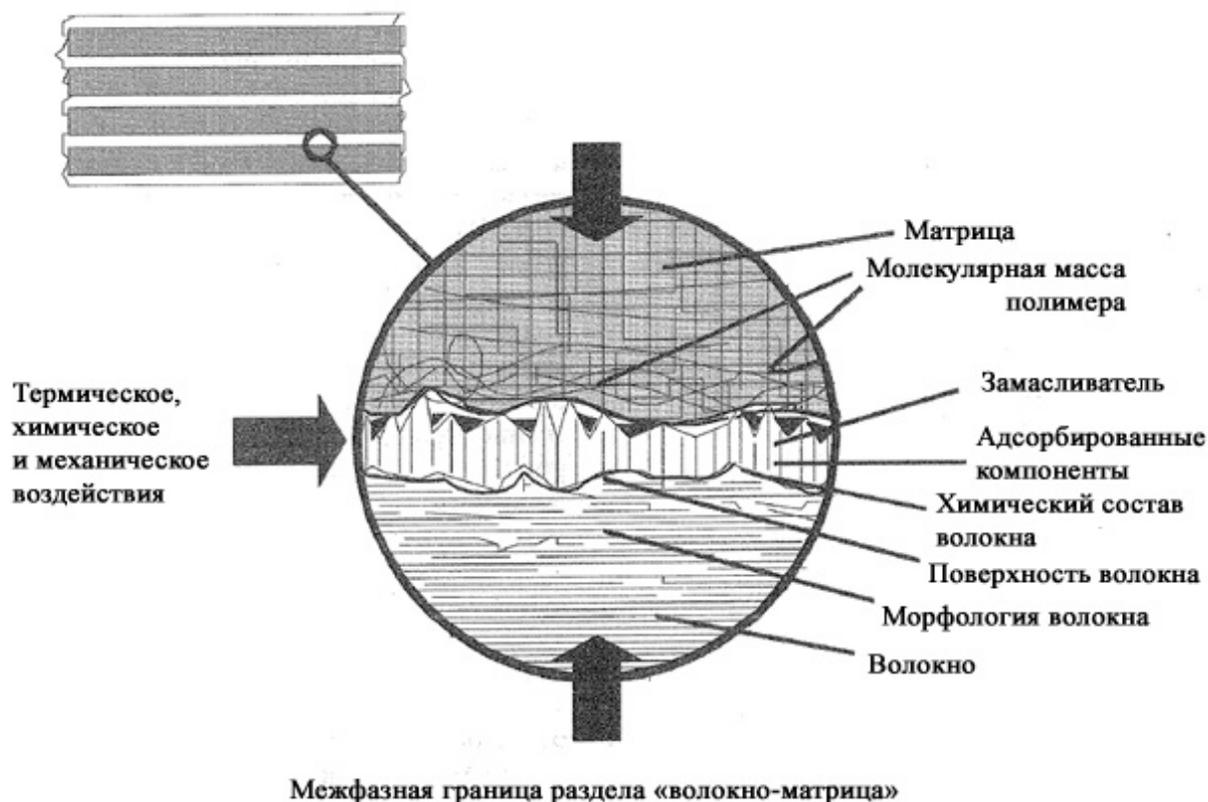


Рисунок 7 - Схематическое представление межфазной области между волокном и матрицей [93].

После того, как поверхность волокна и матрицы вступают в контакт, на границе раздела происходят химические и физические взаимодействия. Поверхностные химические группы могут вступать в реакцию с компонентами матрицы, образуя химические связи. В зависимости от системы могут образовываться Ван-дер-ваальсовы силы притяжения, водородные и электростатические связи. Число и тип каждого взаимодействия сильно влияет на адгезию между волокном и матрицей. Структура и свойства матрицы в межфазной области изменяется под влиянием близости к поверхности волокна. Наличие армирующего наполнителя и его химическая и физическая природы могут изменять локальную морфологию матрицы в межфазной области. Не вступившие в реакцию компоненты матрицы и примеси могут диффундировать к межфазной области, изменяя локальную структуру и препятствовать тесному контакту между волокном и матрицей, что приводит к снижению механических свойств композиционного материала.

Каждое из этих явлений может усиливать или уменьшать свое влияние, а также протекать одновременно в межфазной области. В зависимости от составляющих компонентов сама межфазная область может состоять из любого или этих компонентов и может распространяться на толщину от нескольких единиц до нескольких тысяч нанометров. Структура этого региона оказывает глубокое воздействие на получение композиционного

материала с точки зрения его механической прочности, а также химической и термической стойкости [94].

Термодинамическая поверхностная энергия волокна является результатом всех выше перечисленных факторов. Необходимым параметром для приемлемого межфазного взаимодействия между армирующим волокнистым наполнителем и матрицей является его свободная поверхностная энергия. Как правило, поверхностная энергия волокна должна быть больше, чем у матрицы. Большинство полимеров имеют низкие значения свободной поверхностной энергии (от 20 до 45 мДж/м²), которая незначительно уменьшается с ростом температуры. С другой стороны, твердые вещества могут иметь значения свободной поверхностной энергии, которые изменяются на порядок, если они находятся в исходном состоянии. Твердые тела, которые подвергаются воздействию окружающей среды, стремятся минимизировать свободную поверхностную энергию и, следовательно, адсорбировать примеси или образовывать оксиды на поверхности. В некоторых случаях, твердые тела обладают свободной поверхностной энергией ниже, чем у полимерной матрицы. Для увеличения свободной поверхностной энергии стеклянных волокон применяют методы поверхностной модификации с целью повышения адгезионной прочности к матрице.

Модификация поверхности армирующего волокнистого наполнителя.

Модификация поверхности, как правило, относится к химической и физической обработке, приводит к изменению химии поверхности материала, главным образом, в наружном слое, увеличивая поверхностную энергию, и образуя полезные микротопографические особенности на стеклянной поверхности. Модификация стеклянной поверхности может проводиться из газовой или жидкой фазы, в кислотной или основной среде, или за счет бомбардировки поверхности. В большинстве случаев, обработка поверхности приводит к изменению поверхности материала, то есть протравливая до некоторой степени поверхностный слой стекла. С точки зрения получения композиционного материала, применение поверхностной обработки желательно для улучшения смачиваемости и контакта между волокном и матрицей.

Физические методы модификации поверхности приводят к образованию гидрофильной или гидрофобной поверхности волокна за счет изменения поверхностной энергии, и как следствие, увеличению совместимости обработанного волокна с полимерными матрицами. Ким и сотр. [95] изучали влияние обработки поверхности базальтового волокна методом низкотемпературной кислородной плазмы на прочность композиционных материалов на основе эпоксидного связующего при межслоевом сдвиге. Предварительно, перед обработкой низкотемпературной плазмой, базальтовые волокна обрабатывали в ванне с ацетоном и промывали в дистиллированной воде в ультразвуковой ванне, чтобы удалить коммерческий

замазливатель. Экспериментальные результаты показали, что смачиваемость базальтового волокна значительно увеличивается за счет травления и образования химических функциональных групп, содержащих кислород и азот на поверхности волокна. Межслойная трещиностойкость базальтопластиков улучшается за счет плазменной обработки кислородом. Микрофотографии СЭМ поверхности излома показали, что эпоксидная смола крепко сцепляется вокруг базальтовых волокон обработанного образца по сравнению с необработанными образцами. Данный вид обработки поверхности армирующего наполнителя незначительно изменяет поверхностный слой, таким образом, гигроскопические характеристики волокон не изменяются.

В работе [96] отмечается, что углеродные нанотрубки могут быть привиты к поверхности волокон методом химического осаждения из газовой фазы (CVD). Авторы приходят к выводу, что углеродные нанотрубки способствуют улучшению переноса нагрузки в межфазной области за счет локальной жесткости матрицы. Отмечается увеличение межслоевой сдвиговой прочности композиционных материалов после данного вида обработки на 60 % [97]. Авторы в работе [98] предложили механизм увеличения адгезионной прочности в межфазной области за счет образования дополнительных химических связей, ковалентных и Ван-дер-Ваальсовых, а также механического связывания и увеличения смачиваемости поверхности. Однако отмечается уменьшение механических свойств волокон после обработки методом CVD. Прочность волокон на разрыв уменьшается почти в два раза из-за нанесения частиц катализатора на поверхность волокон, а также образования новых дефектов в процессе осаждения из газовой фазы [99].

Химическая модификация заключается в нанесении на стеклянную поверхность дополнительных покрытий. Цель состоит в том, чтобы защитить поверхность армирующего наполнителя в процессе получения. Стеклянные волокнистые наполнители довольно чувствительны к присутствию поверхностных дефектов, и даже малейший контакт с другим твердым покрытием может увеличить критический размер дефектов, что приводит к снижению их прочности. Обработка поверхности предотвращает фактический контакт между волокнами. Модификация поверхности применяется главным образом в текстильной промышленности для сохранения волокна в виде жгутов в процессе текстильного производства, которые требуются в производстве композиционных материалов. Коммерческие замазливатели для стекловолокон, которые используются в процессе получения волокон, являются многокомпонентными смесями, которые состоят из силанового аппрета, пленкообразователя, поверхностно-активных веществ и антистатика. Томасон [100] использовал обработку ацетоном, чтобы удалить физически сорбированный замазливатель с поверхности стекловолокна. Характер изменения покрытия до и после обработки в ацетоне

был исследован с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Автор пришел к выводу, что замасливатель защищает стеклянную поверхность от воздействия окружающей среды и различных загрязнений, а также модифицирует свойства межфазной области, влияющие на напряжение, которое перераспределяется между волокном и матрицей. Однако нанометровый размер межфазной области затрудняет непосредственное исследование влияния замасливателя на формирование межфазной области и ее свойств [101].

Новый метод поверхностной обработки армирующих волокнистых наполнителей заключается в объединении двух основных методик. В данном методе нанонаполнители добавляются в замасливатель для формирования расширенной межфазной области между волокнами и полимерной матрицей. Было установлено, что замасливающий агент с добавлением различных нанонаполнителей, таких как углеродные нанотрубки [96], неорганические наночастицы [102] и графен [103], приводит к увеличению межфазного связывания волокна и полимерной матрицы.

Изучение возможности улучшения взаимодействия между волокном и матрицей за счет увеличения шероховатости поверхности и образования ковалентных связей с использованием золь-гель метода было представлено в работе [10]. Использование наночастиц диоксида кремния, равномерно распределенных на поверхности волокон, позволяет значительно увеличить общую площадь поверхности, а значит и площадь адгезионного контакта [104]. В работе [105] утверждается, что увеличение шероховатости поверхности может быть достигнуто за счет нанесения гибридного покрытия на основе эпоксидной смолы и наночастиц SiO_2 . Модификация поверхности с помощью данного гибридного покрытия приводит к увеличению прочности волокон на разрыв до 15 %, а также увеличению прочности композиционных материалов при межслоевом сдвиге до 10 %. При этом межфазная область состоит из неорганических и органических структур одновременно. Предполагается, что гибридная структура может способствовать увеличению ударопрочности стеклопластиков.

Иной подход был исследован в работе [43]. Методом ИК-спектроскопии было установлено значительное увеличение числа силанольных групп на поверхности стеклянных волокон после обработки в 10 % растворе соляной кислоты. Авторы утверждают, что данный вид обработки позволяет значительно увеличить поверхностную энергию волокон, что положительно влияет на адгезию полимерного связующего к волокну. В работе [44] подтверждается образование гидроксильных групп в процессе обработки в водном растворе HCl за счет изменения химического состава поверхности стеклянных волокон. Также в данной работе исследовалось влияние предварительной активации поверхности с помощью обработки в кислой среде на адгезионные свойства силанизированных стеклянных волокон к полимерной матрице. Было показано, что прочность полимерного композиционного материала на

межслоевой сдвиг не улучшается за счет данной обработки. Однако механические свойства композиционных материалов на основе силанизированных волокон были значительно улучшены.

Модификация стеклянной поверхности силановыми аппретами является перспективным методом увеличения адгезионной прочности между волокном и матрицей за счет образования физических и химических связей, а также для защиты поверхности волокна от воздействий окружающей среды. Органофункциональные силаны являются наиболее широко используемыми кремнийорганическими соединениями для улучшения адгезии на границе раздела фаз в армированных стекловолоконистых композиционных материалах. Их эффективность зависит от природы и предварительной обработки поверхности, типа и толщины слоя силанового аппрета, а также процесса нанесения. Правильный выбор силанового аппрета является эффективным средством улучшения межфазной адгезии и улучшения механических свойств композиционных материалов. В условиях повышенной влажности его эффективность в значительной степени зависит от характера химической связи между силановым аппретом и составляющими компонентами, т.е. волокном и полимерной матрицей. В работе [106] было проведено систематическое изучение эффективности более ста силановых аппретов на прочности эпоксидных и полиэфирных ламинатов. Эти данные свидетельствуют о том, что основными факторами являются:

- Достаточная реакционная способность оргофункциональной группы силана для образования ковалентных связей с полимерной матрицей.
- Формирование первичной или вторичной химической связи на границе между стеклянной поверхностью.
- Способность полимерной матрицы диффундировать в межфазную область органического силана, с целью формирования жесткой, прочной, водостойкой взаимопроникающей полимерной сетки в качестве переходной зоны между объемной матрицей и армирующим наполнителем.

Механизм взаимодействия кремнийорганических силанов со стеклянной поверхностью полностью не изучен из-за сложного характера межфазных взаимодействий [107]. Предполагается, что оргофункциональный силан взаимодействует с поверхностью неорганических веществ с образованием Si-O-M связи (где М представляет собой либо атом Si, из стекла или, в общем, атома металла). Частичное подтверждение данной теории было проверено на кремнийорганических силанах, реагирующих с кремнеземом, где алкоксисилан образует Si-O-M связи [108]. При нагревании силанольные группы распадаются на силоксан, с образованием воды. Силоксановые группы, образованные при умеренных температурах, гидратируются в присутствии воды с образованием силанольных групп. Исследование

влияния различных видов органофункциональных силанов и их концентрации в межфазной области на механические свойства композиционных материалов, армированных волокнистым наполнителем, отображено в работе [109]. Было установлено, что для увеличения хемосорбции силановых аппретов необходимо удаление физически сорбированных молекул органического силана, при этом формируются химические связи с субстратом и улучшается адгезия между волокном и матрицей. В работе [110] показано, что, хемосорбция силановых аппретов приводит к образованию не только мономолекулярных слоев, но также и многослойных пленок. При этом ориентация данных пленок различается и зависит от концентрации рабочего раствора, температуры отверждения, остатка замазливателя на стеклянном волокне, pH рабочего раствора и от других технологических факторов. Для удаления многослойных пленок силановых аппретов используют либо обработку водой, либо органическими растворителями, такими как спирт или ацетон, однако, незначительная часть прочно адсорбируется на стеклянной поверхности.

Структуры наиболее используемых силановых аппретов представлены в таблице 5. Относительно органических силанов показанных в таблице 5, аминсиланы, особенно γ -аминопропилтриэтоксисилан (APS), являются наиболее подходящими в качестве связующих агентов между стеклянными волокнами и термопластами или реактопластами. Винил- и акрилсиланы образуют ковалентные связи с полимерными матрицами в присутствии пероксидных инициаторов. Метакрил-функциональные силаны хорошо взаимодействуют с ненасыщенными полиэфирными матрицами [111], в то время как азидосиланы эффективно взаимодействуют с термопластичными матрицами [112].

В работе [113] исследовали влияние обработки поверхности базальтовых волокон органическими силанами на механические свойства полимерных композиционных материалов на основе ПА-6. Отмечается, что на границе раздела фаз адгезия между базальтовыми волокнами и ПА в значительной степени улучшается за счет применения силановых аппретов. В работе Сонга [114] было показано, что свойства на границе раздела между базальтовым волокном и ПА-1012 были также эффективно улучшены за счет применения кремнийорганических аппретов, при этом увеличивается прочность композиционных материалов при разрыве и изгибе. Базальтовое волокно не изменяет кристаллическую структуру ПА-1012, однако, изменяется температура плавления и степень кристалличности полимера. Кроме того, взаимодействие между эпоксидными группами силанового аппрета и амидных групп ПА-1012 приводит к гидрофобным свойствам композиционных материалов. Работа [115] посвящена исследованию влияния модификации поверхности стеклянных волокон γ -глицидоксипропилтриметоксисиланом (GPS) с различной концентрацией на механические свойства композиционных материалов на основе эпоксидной смолы. Отмечается

значительное увеличение прочности при растяжении, изгибе и межслоевом сдвиге на 37 %, 78 % и 59 %, соответственно.

Таблица 5 - Основные виды силановых аппретов [112].

Структура	Функциональная группа	Аббревиатура	Матрица
$(RO)_3Si - (CH_2)_3 - NH_2$	Амино	APS	Эпоксидная Полиэтилен Полиакрилат
$(RO)_3Si - CH = CH_2$	Винил	VTS	Полиэтилен Полипропилен Полиакрилат
$(RO)_3Si - (CH_2)_3 - OOC(CH_3)C = CH_2$	Метакрил	MPS	Полиэтилен Полиэстер
$(RO)_3Si - (CH_2)_3 - SH$	Меркапто	MRPS	Поливинилхлорид
$(RO)_3Si - (CH_2)_3 - OCH_2CHCH_2O$	Глицидокси	GPS	Эпоксидная Полисульфид
$R_2 - Si - Cl_2$	Хлор	DCS	Полиэтилен Поливинилхлорид
$(RO)_3Si - C_6H_4 - SO_2 - N_3$	Азид	ATS	Полипропилен Полиэтилен Полистирол
$(RO)_3Si - (CH_2)_{15} - CH_3$	Алкил	HDS	Полиэтилен

Модификация связующего.

Еще один способ улучшения межфазного взаимодействия между волокном и связующим заключается в добавлении конкретного модифицирующего полимера к матрице. Например, полиолефины являются неполярными соединениями, введение полярных функциональных групп к полипропилену улучшает совместимость с полярными наполнителями и приводит к достижению однородной дисперсии добавок и армирующих наполнителей. Полярные группы в ПП образуются в результате реакций с соединениями, которые содержат специфические функциональные группы в своих структурах, таких как сложный эфир, карбоновую кислоту или ангидридные группы. Данный метод описан в

работах [116, 117] где исследовались композиционные материалы на основе ПП, армированные E-волокном с добавлением полипропилена, модифицированного малеиновым ангидридом (ПП-g-MA). Подобная методика была исследована Ди Бенедетто и сотр., которые использовали олигомеры полисульфона и поликарбоната для увеличения адгезии волокон к различным матрицам. В данном случае, увеличение адгезии происходит за счет реакции между органическими функциональными группами силанизированной поверхности стекла и модифицированного олигомера [118]. Ли и сотр. [109] оценили способность гидроксильированного ПП улучшать адгезию между ПП и стеклянными волокнами. Было показано образование химической связи между ПП-ОН и стеклянной поверхностью с последующим взаимодействием на границе раздела фаз.

Было показано, что добавление углеродных нанотрубок (УНТ) в полимерную матрицу приводит к повышению ударной вязкости и увеличивает адгезионную прочность на границе раздела фаз волокно-матрица в композиционных материалах. УНТ обладают высокими механическими свойствами (коэффициент сжатия, модуль Юнга и прочность на растяжение) [120]. Кроме того, модификация полимерного связующего УНТ приводит к увеличению устойчивости армированных композиционных материалов к расслоению [121, 122]. Повышение устойчивости к расслоению, заключается в увеличении адгезионной прочности волокно-матрица. Устойчивость к расслоению увеличивается за счет протекания следующих механизмов взаимодействия между распространяющейся трещиной и нанотрубками: 1) локализация неэластичных деформаций матрицы и зарождение пор; 2) частичное отслоение УНТ, 3) изменение направления распространения трещины, 4) замедление распространения трещины, 5) выдергивание УНТ, 6) закругление вершины трещины и 7) деформация УНТ/волокна или разрушение в вершине трещины [123]. Помимо этого, углеродные нанотрубки способствуют увеличению термомеханических свойств композитов: повышению температуры стеклования (T_g) и снижению коэффициента термического расширения (КТР) связующего [124].

В работе [125] было показано, что добавление УНТ приводит к увеличению электропроводности композиционных материалов и прочности при межслоевом сдвиге. Помимо этого, улучшается теплопроводность и прочность при изгибе [126]. Традиционный способ получения армированных полимерных композиционных материалов - вакуумная инфузия. Для того, чтобы обеспечить равномерное распределение связующего по армирующему наполнителю, необходимы относительно низкая вязкость и достаточное время жизнеспособности смолы. В то же время, для получения композиционного материала с высокими механическими параметрами, необходимо получение однородной дисперсии углеродных нанотрубок для существенного межфазного взаимодействия между УНТ,

полимерной матрицей и волокнами [127]. К сожалению, применение метода вакуумной инфузии ограничено содержанием углеродных нанотрубок, поскольку вязкость модифицированной смолы при большом количестве углеродных нанотрубок значительно возрастает. Высокая вязкость связующего, модифицированного УНТ, приводит к низкой скорости пропитки в процессе формования композиционного материала. Кроме того, при большом количестве УНТ происходит их взаимная агломерация, даже в случае, если их поверхность функционализирована [128].

Выводы из обзора литературы.

Физико-механические характеристики полимерных композиционных материалов напрямую зависят от механических свойств волокнистого наполнителя. На основании анализа литературы по данной тематике можно сделать вывод о том, что базальтовые волокна являются перспективным наполнителем для ПКМ с повышенными механическими характеристиками.

Химический состав оказывает сильное влияние на структуру и механические свойства алюмосиликатных систем, в том числе базальтовых стекол и волокон. В литературе подробно описано влияние модификации химического состава на механические свойства трех- и четырехкомпонентных стекол. В то же время базальтовые стекла и волокна являются сложной восьмикомпонентной системой. Зависимость механических свойств базальтовых волокон изучена лишь для нескольких оксидов. Из анализа литературы по магнию и цинк содержащим силикатным стеклам можно сделать вывод, что данные оксиды приводят к изменению структуры стекла и увеличению их механических свойств. Однако литературные данные по изучению влияния оксидов магния и цинка на структуру и механические свойства базальтовых волокон отсутствуют.

Другим немаловажным фактором, влияющим на механические свойства, как объемных стекол, так и стеклянных волокон, является состояние их поверхности. Для объемных стекол разработаны теоретические и практические подходы к модификации их поверхности, в то же время не все методы применимы для волокнистых объектов. Метод ионообменной модификации является весьма перспективным для его применения по отношению к непрерывным волокнам, поскольку является относительно простым в применении и не приводит к повреждению материала. В то же время обзор литературных данных по свойствам стеклянных и базальтовых волокон позволяет сделать предположение о том, что данный подход не может быть применен без предварительной модификации состава волокон, т.е. увеличения содержания в них щелочных металлов.

Полимерные композиционные материалы на основе эпоксидной смолы, армированные базальтовыми волокнами, обладают значительно высокими механическими свойствами по сравнению с термопластичными связующими. Однако анализ литературных данных показал, что механические свойства композиционных материалов сильно зависят от адгезионной прочности между волокном и полимерным связующим. Увеличение шероховатости поверхности за счет модификации поверхности волокон гибридным покрытием на основе наночастиц является многообещающим методом увеличения прочности взаимодействия волокно-матрица и как следствие улучшение механических свойств композиционных материалов на их основе.

На основании приведенных выше выводов, в ходе работы поставлены следующие задачи:

1. Определение условий получения базальтовых волокон с модифицированным химическим составом - с различным содержанием Na_2O и Li_2O , а также MgO и ZnO .
2. Определение оптимальных параметров процесса поверхностной модификации базальтовых волокон методом ионного обмена, обработки в растворах неорганических кислот (HCl и HF), а также гибридным покрытием на основе наночастиц и силановых аппретов.
3. Определение структуры и основных физико-механических свойств (прочность на разрыв, модуль упругости, кристаллизация, термическая стойкость, плотность) базальтовых волокон. Исследование их адгезии к полимерному связующему.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Рентгенофазовый анализ

Фазовый анализ образцов базальтовых стекол и волокон проводили при комнатной температуре на порошковом дифрактометре ARLX'TRA (рентгеновская трубка с медным анодом, длины волн излучения $\text{CuK}_{\alpha 1} \lambda = 1.54060 \text{ \AA}$, $\text{CuK}_{\alpha 2} \lambda = 1.54443 \text{ \AA}$ с соотношением 1:0.51; геометрия на отражение; полупроводниковый детектор Пельтье). Съемку образцов проводили в интервале углов $2\Theta = 10\text{-}70^\circ$ с шагом $2\Theta = 0.02^\circ$ и скоростью сканирования от 0.2 до $1^\circ/\text{мин}$. Качественный фазовый анализ полученных дифрактограмм проводили при помощи программного обеспечения Crystallographica Search-Match с использованием базы данных ICDD и PDF-2.

2.2. Рентгенофлуоресцентный анализ

Элементный анализ стекол проводили на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре Axios Advanced компании PANalytical (рентгеновская трубка с родиевым анодом, максимальный анодный ток 160 мА, напряжение 66 кВ, мощность до 4 кВт; геометрия на отражение; гониометр с системой DOPS прямого оптического позиционирования; сцинтилляционный детектор HiPer-Scint со скоростью счета до 4×10^6 имп/с). Измерения проводили в вакууме менее 3 Па. Для анализа перетертые образцы стекол прессовали в таблетки с полистиролом в соотношении 1:12.

2.3. Термический анализ

Термические свойства стекол и волокон исследовали на приборе синхронного термического анализа (СТА) марки STA 449C Jupiter компании NETZSCH, позволяющем одновременно получать температурные зависимости тепловых эффектов (дифференциальная сканирующая калориметрия, ДСК) и изменения массы (термогравиметрия, ТГ) образца в интервале температур от 25 до 1100°C со скоростью нагрева $10^\circ/\text{мин}$. Электромагнитные компенсационные микровесы с верхней загрузкой измеряют массу образца с точностью 0.1 мкг. Для исследований использовался высокочувствительный держатель образцов с Pt/PtRh термопарами.

2.4. Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектры стекол и волокон снимали на ИК-Фурье спектрометре Bruker Tensor 27 в диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} . Спектры пропускания получали для прозрачных таблеток, приготовленные с использованием кристаллического бромида калия. Смесь порошков базальтовых стекол с бромидом калия в соотношении 1:20 тщательно перетирали до получения однородного порошка и прессовали под давлением 80 бар.

2.5. Спектроскопия ЯМР с вращением под магическим углом

Регистрацию спектров ЯМР производили на спектрометре Bruker AVANCE-II 400 с магнитным полем 9.4 Тс, что соответствует рабочим частотам $\nu^{29}\text{Si}=79.49$ и $\nu^{27}\text{Al}=104.23$ МГц. Спектры ЯМР на ядрах ^{27}Al и ^{29}Si записывали при вращении под магическим углом (54.7°) с частотой 12 кГц на 4мм двухканальном ВМУ ЯМР датчике. В качестве внешнего стандарта использовался $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ и 1 М водный раствор $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ для ^{29}Si и ^{27}Al , соответственно.

Спектры ^{27}Al ЯМР ВМУ регистрировались с использованием импульса $\pi/12$ длиной 0.6 мкс, временем повторения 0.5 с и количеством повторений 2048.

Спектры ^{29}Si ЯМР ВМУ регистрировались с использованием импульса $\pi/2$ длиной 3.2 мкс, временем повторения 2 с и количеством повторений 1024.

2.6. Сканирующая электронная микроскопия

Исследование поверхности образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM5910LV (JEOL Serving Advance Technology) и энергодисперсионном рентгеновском микроанализаторе с приставкой Crystal (производство Oxford Instrument Analytical). Ускоряющее напряжение электронной пушки составляло 20 кВ; использованные увеличения - от $\times 1500$. На поверхность образцов перед их исследованием напыляли слой золота с помощью термического напыления на установке Scancoat (Edwards, Англия).

2.7. Оптический анализ

Диаметр волокон определяли на модульном оптическом микроскопе OLYMPUSBX51TRF с встроенным фотоаппаратом OLYMPUSC-5060 при 1000-кратном увеличении с использованием программного обеспечения ImageScope Color.

2.8. Плотность

Плотность стекол определяли методом гидростатического взвешивания на весах Sartorius YDK 01 с комплектом YDK 01 LP (точность 0.1 мг). Плотность иммерсионной жидкости определяли с помощью ареометра, с погрешностью ± 0.001 г/см³. В качестве иммерсионной жидкости использовали воду. Для каждого образца стекла проводили по 10 измерений. Плотность образцов рассчитывали по следующей формуле:

$$\rho = \rho_{жс} \frac{m_{в}}{m_{в} - m_{жс}} \quad (10)$$

где ρ - плотность стекла, г/см³; $\rho_{жс}$ - плотность иммерсионной жидкости, г/см³; $m_{в}$ - масса образца на воздухе, г; $m_{жс}$ - масса образца в иммерсионной жидкости, г.

2.9. Определение механических свойств волокон

Механические свойства полученных волокон исследовали на универсальной разрывной машине Hounsfield H5KS (рисунок 8). Образцы для исследования представляли собой

отобранные из группы индивидуальные моноволокна, закрепленные с помощью эпоксидной смолы на бумажные рамки. Длина образцов составляла 10 мм (ISO 5079).

Каждую отобранную элементарную нить наклеивали на бумажную рамку с размером отверстия 10x5 мм таким образом, чтобы элементарная нить была расположена параллельно продольному краю рамки. Наклеивание производили эпоксидной смолой, не допуская попадания клея на рабочую часть элементарной нити. Для отверждения клеящего вещества пробы выдерживали в сушильном шкафу при температуре 110°C не менее 30 минут, после чего в течение суток измеряли прочность моноволокна. Расстояние между зажимами разрывной машины составляло 10 мм. Рамку с элементарной нитью закрепляли в один из зажимов разрывной машины без перекоса и одну сторону рамки разрезали. Скорость растяжения - 5 мм/мин.



Рисунок 8 - Схема универсальной испытательной машины Hounsfield H5KS.

Оценку прочности на разрыв проводили с использованием статистики Вейбулла [129], которая основана на «теории слабого звена» и предполагает случайное расположение независимых дефектов, вызывающих механическое разрушение. Эта модель рассматривает структуру материала как цепь, прочность которой определяется ее наименее прочным звеном. Вероятность разрушения тела P определяется следующей формулой:

$$P(\sigma, L) = 1 - \exp(LN(\sigma)) \quad (11)$$

$$N(\sigma) = \int_0^{\sigma} n(\sigma) d\sigma \quad (12)$$

где $n(\sigma)$ - функция распределения дефектов, L - длина волокна.

Распределение Вейбулла выглядит следующим образом:

$$N(\sigma) = \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m \quad (13)$$

где σ_0 - нормировочный параметр, определяемый экспериментально и показывающий ту нагрузку, при которой разрывается 63.2 % волокон, m - модуль Вейбулла, характеризующий распределение прочности по величине. При возрастании модуля кривая распределения прочности по величине сужается. Тогда вероятность разрушения можно записать следующим образом:

$$P(\sigma, L) = 1 - \exp \left[-L \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (14)$$

Прологарифмировав выражение, получается:

$$\ln \left[\frac{1}{L} \ln \left(\frac{1}{1 - P(\sigma, L)} \right) \right] = m(\ln \sigma - \ln \sigma_0) \quad (15)$$

График зависимости $\ln \left[\frac{1}{L} \ln \left(\frac{1}{1 - P(\sigma, L)} \right) \right]$ от $\ln(\sigma)$ представляет собой прямую линию, угол наклона которой равен модулю Вейбулла m . Одно из допущений, которое принимается при использовании модели Вейбулла, состоит в том, 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). Распределение Вейбулла будет выглядеть следующим образом:

$$N(\sigma) = \left(\frac{\sigma}{\sigma_1}\right)^{m_1} + \left(\frac{\sigma}{\sigma_2}\right)^{m_2} \quad (16)$$

что приводит к вероятности разрушения:

$$P(\sigma, L) = 1 - \exp \left[-L \left(\frac{\sigma}{\sigma_1} \right)^{m_1} + L \left(\frac{\sigma}{\sigma_2} \right)^{m_2} \right] \quad (17)$$

Из полученных графиков, можно сделать вывод о том, что в материале присутствуют дефекты разного вида. Части линий, характеризующиеся большими значениями тангенса угла наклона к оси абсцисс, и соответственно величинами модуля Вейбулла m , это области с наименьшими значениями прочности вследствие присутствия крупных дефектов производственной природы. Большие значения прочности и низкие значения m соответствуют верхним частям линий, вероятно, вследствие мелких дефектов, образующихся на поверхности стекла при механическом воздействии. Меньшее значение модуля Вейбулла соответствует более широкому распределению по размерам и структуре, что приводит к более широкому распределению прочности волокон по величине.

Модуль упругости определяли на основе анализа кривой напряжение/деформация, как тангенс угла наклона прямой. Статистическую обработку проводили при помощи нормального распределения.

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ БАЗАЛЬТОВЫХ СТЕКОЛ И ВОЛОКОН С МОДИФИЦИРОВАННЫМ ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ

3.1. Получение стекла

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 количестве. 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 рентгеноаморфными.

Таблица 6 - Химический состав полученных стекол в мол. %, плотность (ρ), температура стеклования (T_g).

Состав	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)

Химический состав всех полученных стекол представлен в таблице 6. 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. Плотность всех полученных стекол определяли методом гидростатического взвешивания в воде. Плотность стекол уменьшается от 2649 (BCF) до 2638 (Li14) и 2635 (Na14) кг/м³. Однако плотность стекол, модифицированных оксидами магния и цинка, линейно возрастает с изменением химического состава. Значения плотности возрастает от 2649 до 2717 кг/м³ в случае 15 мол. % MgO. Аналогичным образом, отмечается увеличение плотности от 2649 до 2903 кг/м³ для образца Zn15. Температуру стеклования определяли с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Как показано в таблице 6, полученные результаты показывают, что увеличение содержания Li₂O от 6 до 14 мол. % и Na₂O от 2 до 14 мол. %, приводит к значительному снижению температуры стеклования от 678 до 563 и до 597°C, соответственно. Температура стеклования для стекол, модифицированных оксидом магния, остается практически постоянным в пределах погрешности ±2°C. Тем не менее, добавление ZnO до 15 мол. % приводит к снижению температуры стеклования от 680 до 656°C.

3.2. Получение базальтовых непрерывных волокон

Получение непрерывного волокна проводили на лабораторной установке (рисунок 9). Основной частью установки является высокотемпературная муфельная электропечь, нагревательными элементами служат высокоплотные керамические стержни из карбида кремния. Температура в печи регулируется тремя термопарами: верхняя является управляющей, вторая находится ниже и показывает температуру расплава на дне тигля, третья располагается в подфильерной зоне для контроля ее охлаждения. Охлаждение подфильерной зоны с целью увеличения скорости закалки волокна осуществляется вентилятором.

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.

Стекланные волокна получали путем их вытягивания из расплава и намотки на вращающийся барабан. Полученный пучок волокон срезали ножом с барабана. Для снижения временных интервалов между заправками волокон на барабан проводили принудительную стартовую вытяжку стекловолкна при помощи стеклянной палочки. Диаметр получаемых волокон регулировался с помощью изменения скорости вращения барабана.

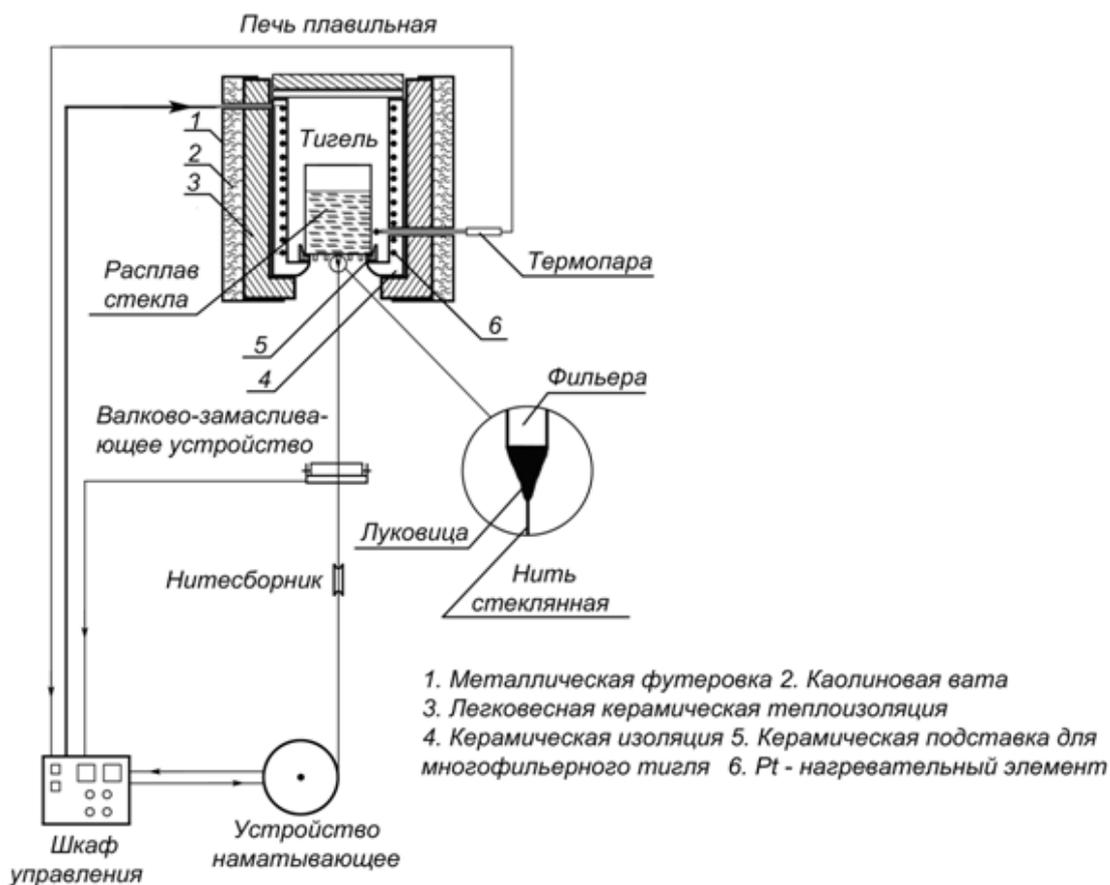


Рисунок 9 - Схема лабораторной установки для получения непрерывного волокна [17].

Подбор скорости вытягивания для получения волокон заданного диаметра проводили следующим образом: в течение 3 минут с заданной скоростью на барабан наматывалось волокно, после чего его срезали и при помощи оптического микроскопа определяли диаметр волокна (20 выборок). Согласно результатам РФА, полученное волокно из природного базальта, а также с модифицированным химическим составом является рентгеноаморфным.

Из полученных стекол на лабораторной установке были получены волокна. Для всех образцов были определены температуры верхнего и нижнего предела получения волокна. Температура нижнего предела получения волокна ($T_{н.п.п.в.}$) - температура, при которой волокно диаметром до 20 мкм можно получать 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 [130].

Как показано на рисунке 10 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.

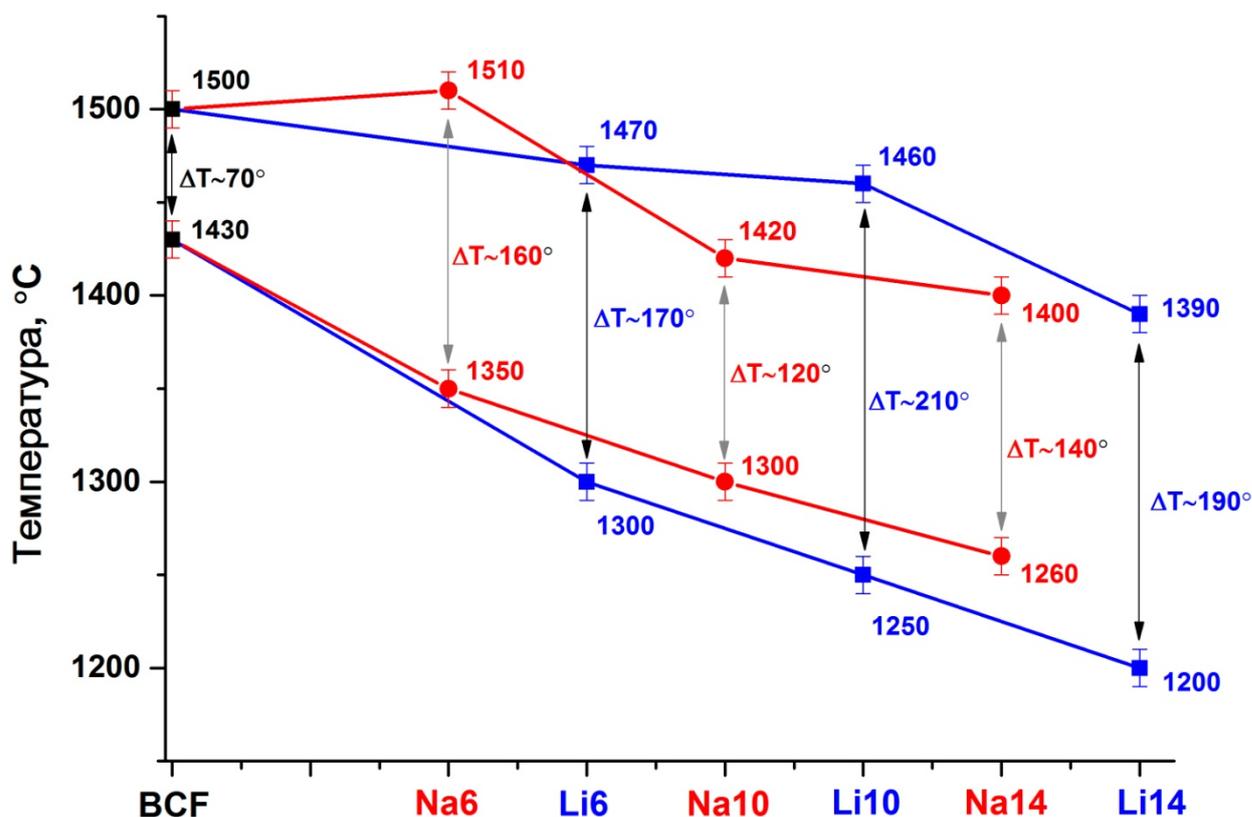


Рисунок 10 - Температурные интервалы получения волокон с различным содержанием Li_2O (синие линии) и Na_2O (красные линии) [130].

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ БАЗАЛЬТОВЫХ СТЕКОЛ И ВОЛОКОН С МОДИФИЦИРОВАННЫМ ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ

4.1 Рентгенофазовый анализ

Способность к кристаллизации определяет области применения базальтовых волокон и возможность их получения из расплава. Для идентификации фаз и определения порядка фазовых превращений полученные стекла отжигали при температурах 700, 800, 900, 1000 и 1100°C в течение 24 часов и исследовали методом рентгенофазового анализа. На рисунках 11-22 представлены рентгенограммы всех полученных стекол. Интерпретация полученных рентгенограмм затруднена большим количеством возможных продуктов кристаллизации. Отмечается, что с увеличением температуры отжига наблюдается сужение пиков, что говорит о постепенном увеличении степени кристалличности выделяющихся веществ.

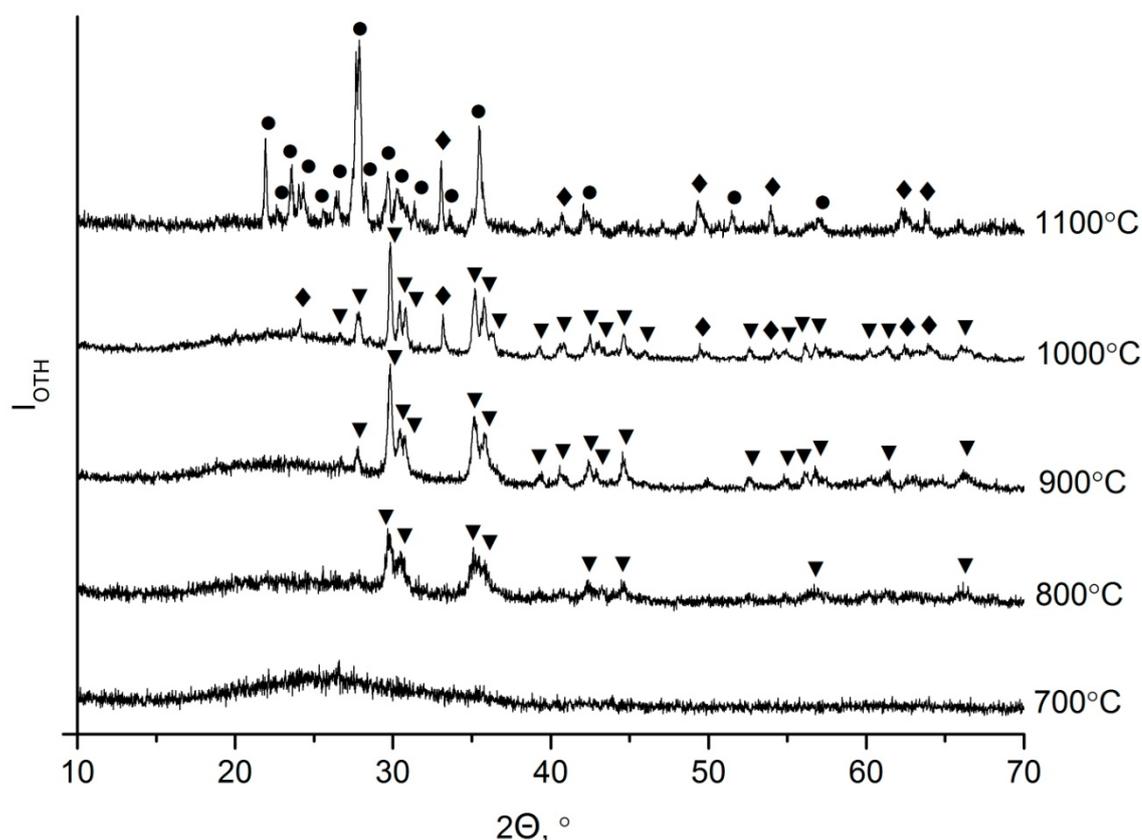


Рисунок 11 - Рентгенограммы стекол природного базальта, отожженных на воздухе при 700, 800, 900, 1000 и 1100°C в течение 24 часов (▼ - пироксен, ◆ - гематит, ● - плагиоклаз).

Кристаллизация природного базальта начинается с образования пироксеновой фазы - фанотефрита $[(\text{Mg,Fe,Al,Ti})(\text{Ca,Mg,Fe,Na})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6]$, ICDD № 88-865]. При увеличении температуры до 1000°C начинает кристаллизоваться гематит $[\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3]$, ICDD № 89-598]. При дальнейшем повышении температуры начинается разрушение цепочечных структур, и при 1100°C основным продуктом кристаллизации является плагиоклаз - каркасный силикат

изоморфного ряда альбит $[\text{NaAlSi}_3\text{O}_8]$, ICDD № 71-1151] - анортит $[\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, ICDD № 73-265]. Дальнейшее повышение температуры приводит к плавлению кристаллических фаз [130].

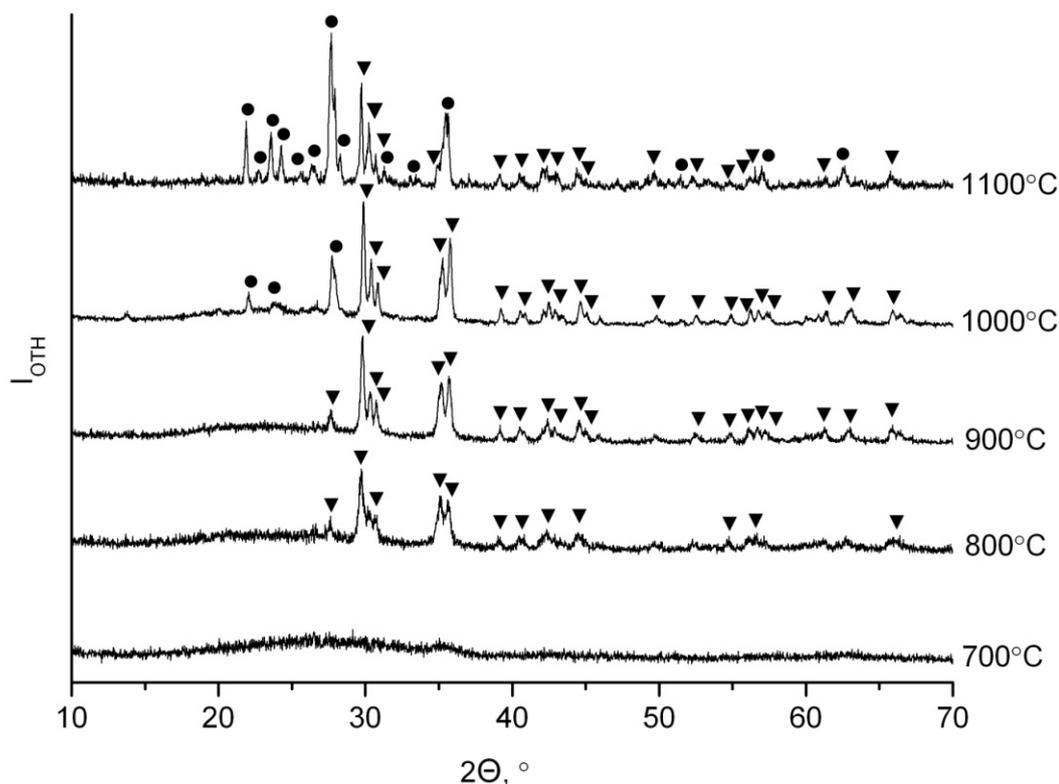


Рисунок 12 - Рентгенограммы базальтовых стекол состава Na₆, отожженных на воздухе при 700, 800, 900, 1000 и 1100°C в течение 24 часов (▼ - пироксен, ● - плагиоклаз).

Похожая ситуация наблюдается для состава Na₆: при 800°C начинается кристаллизация фонотефрита, формирование анортита начинается при 1000°C. При 1100°C параллельно с цепочечным пироксеном кристаллизуется каркасный плагиоклаз.

Однако при повышении содержания оксида натрия в составе стекла картина меняется. При 800°C кристаллизуются фазы пироксена и каркасного алюмосиликата - нефелина $[(\text{Na},\text{K})[\text{AlSiO}_4]]$, ICDD № 76-2465], причем при переходе от Na₁₀ к Na₁₄ фаза нефелина становится преобладающей. Кристаллизации других фаз и изменения порядка фазовых превращений при повышении температуры вплоть до начала плавления не наблюдается.

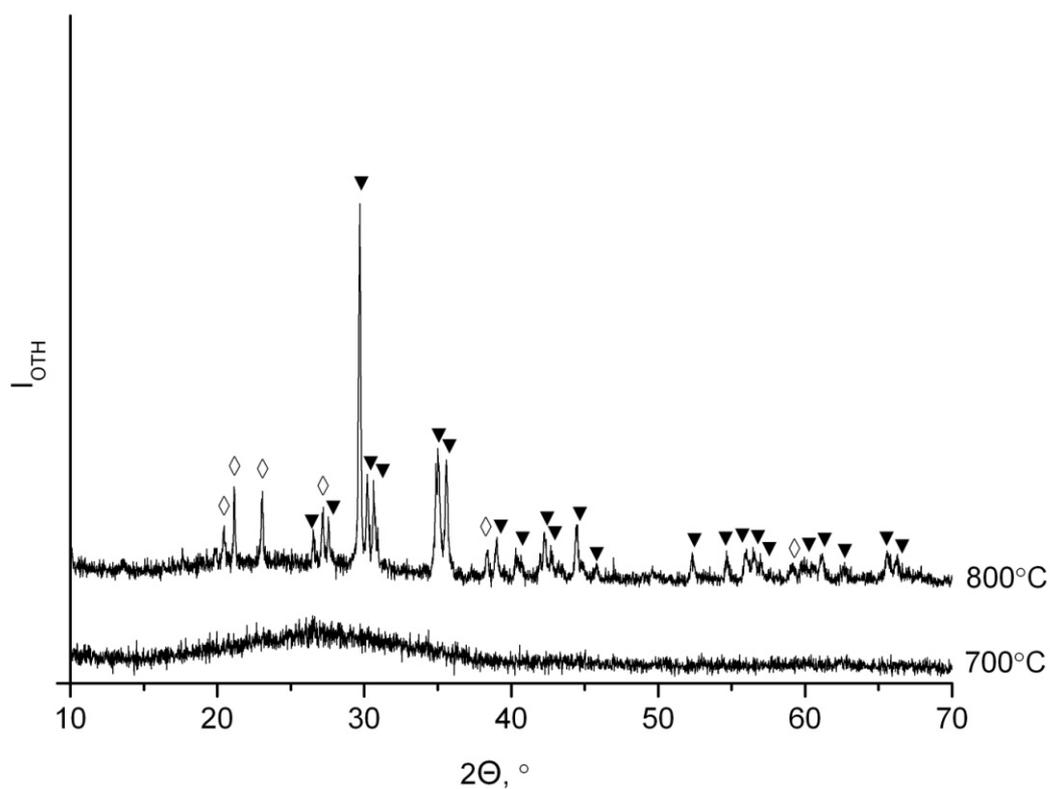


Рисунок 13 - Рентгенограммы базальтовых стекол состава Na10, отожженных на воздухе при 700 и 800°C в течение 24 часов (▼ - пироксен, ◇ - нефелин).

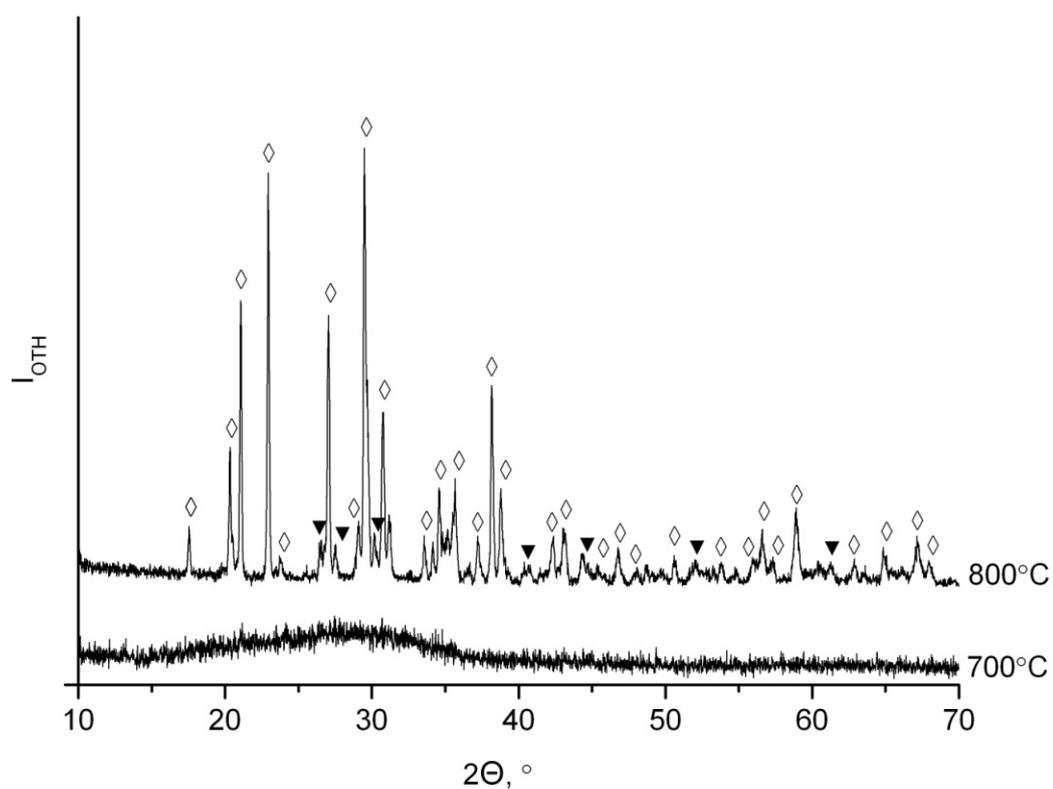


Рисунок 14 - Рентгенограммы базальтовых стекол состава Na14, отожженных на воздухе при 700 и 800°C в течение 24 часов (▼ - пироксен, ◇ - нефелин).

При добавлении различного количества оксида лития наблюдается понижение температуры начала кристаллизации. При 700°C кристаллизуется пироксен и алюмосиликат лития [LiAl[Si₂O₆] ICDD № 80-1393], причем при переходе от Li6 к Li10 наблюдается увеличение степени кристалличности фазы алюмосиликата лития.

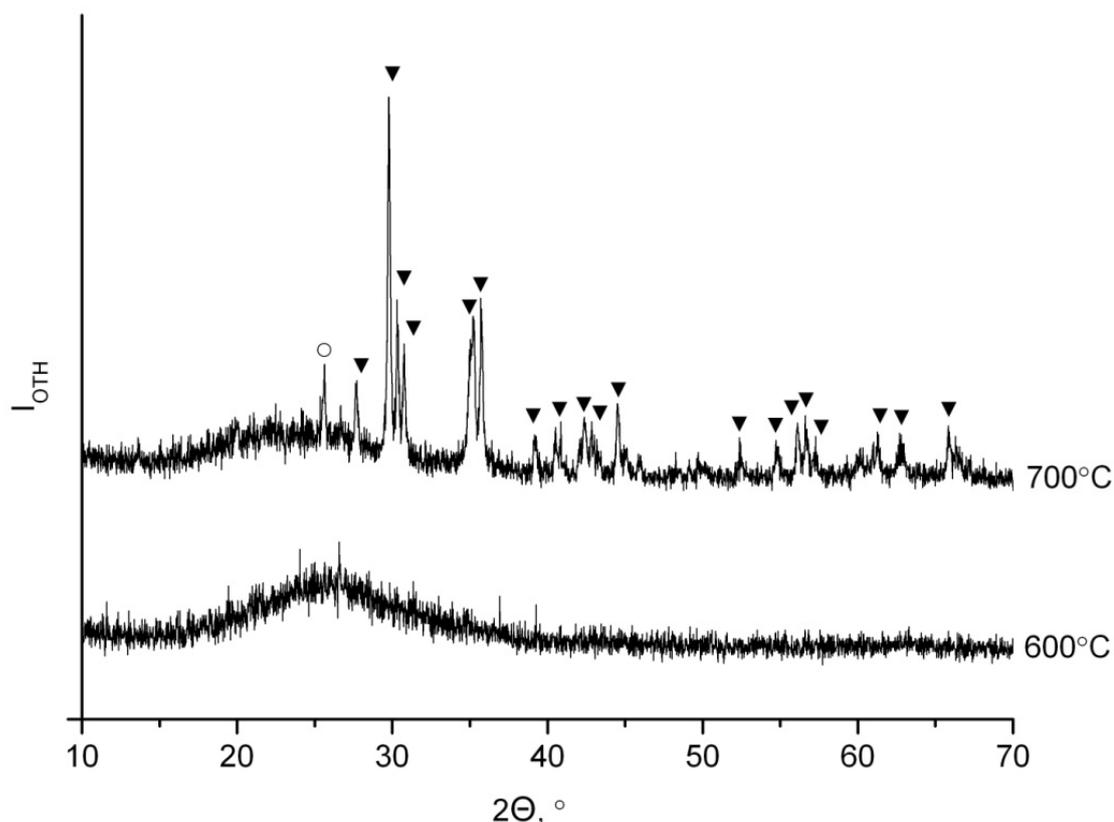


Рисунок 15 - Рентгенограммы базальтовых стекол состава Li6 отожженных на воздухе при 600°C и 700°C в течение 24 часов (▼ - пироксен, ○ - алюмосиликат лития).

В образцах стекол Mg5-Mg15 при температуре 800°C и 900°C порядок фазовых превращений схож с природным базальтом. Однако при повышении температуры до 1000°C и выше происходит образование новых фаз (рисунки 18-20). В образцах стекол составов Mg5-Mg15 при температуре 1000°C наблюдается образование фазы авгита [Ca_{0.61}Mg_{0.76}Fe_{0.49}(SiO₃)₂, ICDD № 76-544]. Помимо этого, для образца Mg10 при данной температуре отмечается образование пироксеновой фазы [Ca₂Fe_{1.2}Mg_{0.4}Si_{0.4}O₅, ICDD № 45-571].

При температуре 1100°C в образцах с низким содержанием оксида магния начинает кристаллизоваться альбит [Na(AlSi₃O₈), ICDD № 71-1151]. Увеличение содержания оксида магния приводит к образованию фазы [Mg_{1.1}Fe_{0.87}Ca_{0.03}Si₂O₆, ICDD № 70-2127].

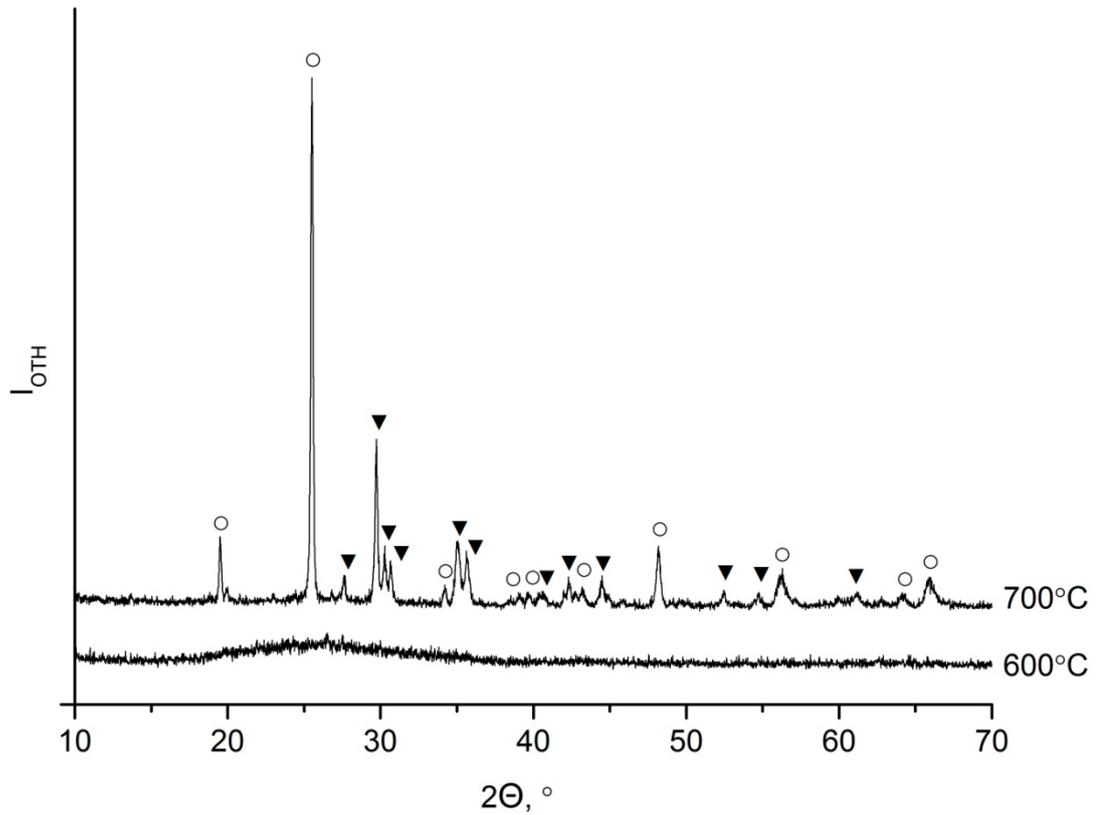


Рисунок 16 - Рентгенограммы базальтовых стекол состава Li10, отожженных на воздухе при 600°C и 700°C в течение 24 часов (▼ - пироксен, ○ - алюмосиликат лития).

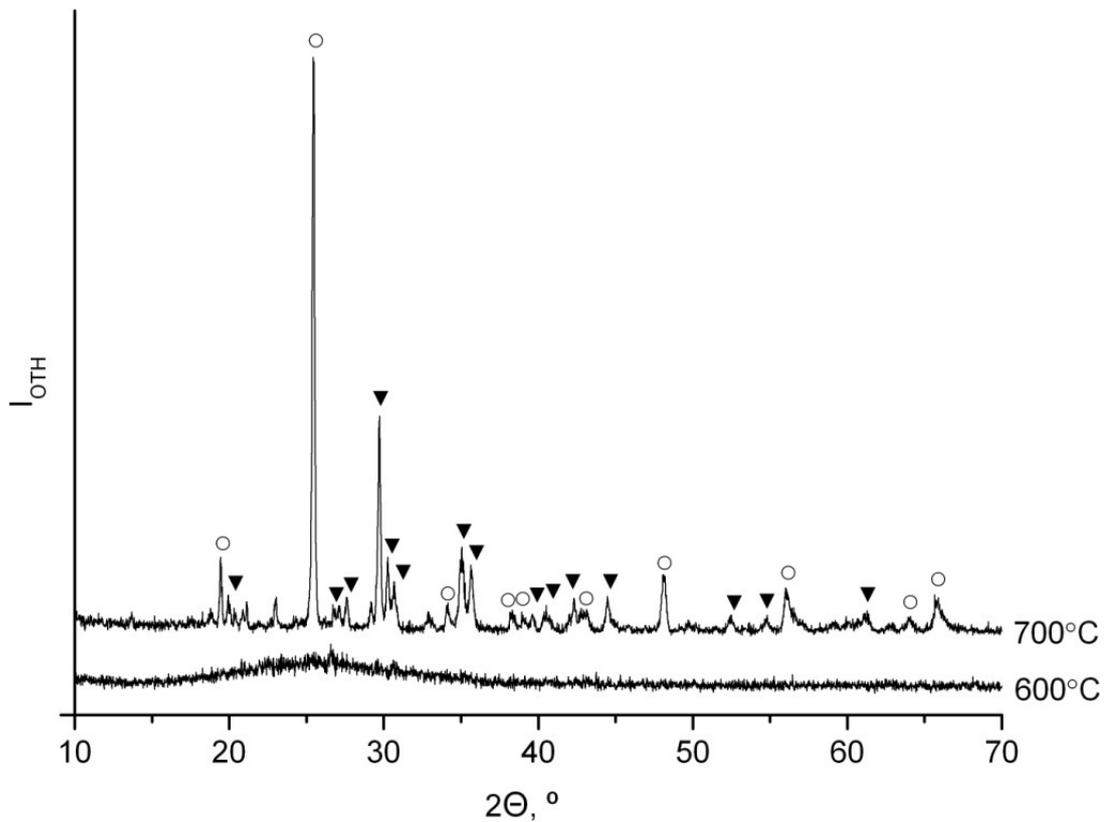


Рисунок 17 - Рентгенограммы базальтовых стекол состава Li14, отожженных на воздухе при 600°C и 700°C в течение 24 часов (▼ - пироксен, ○ - алюмосиликат лития).

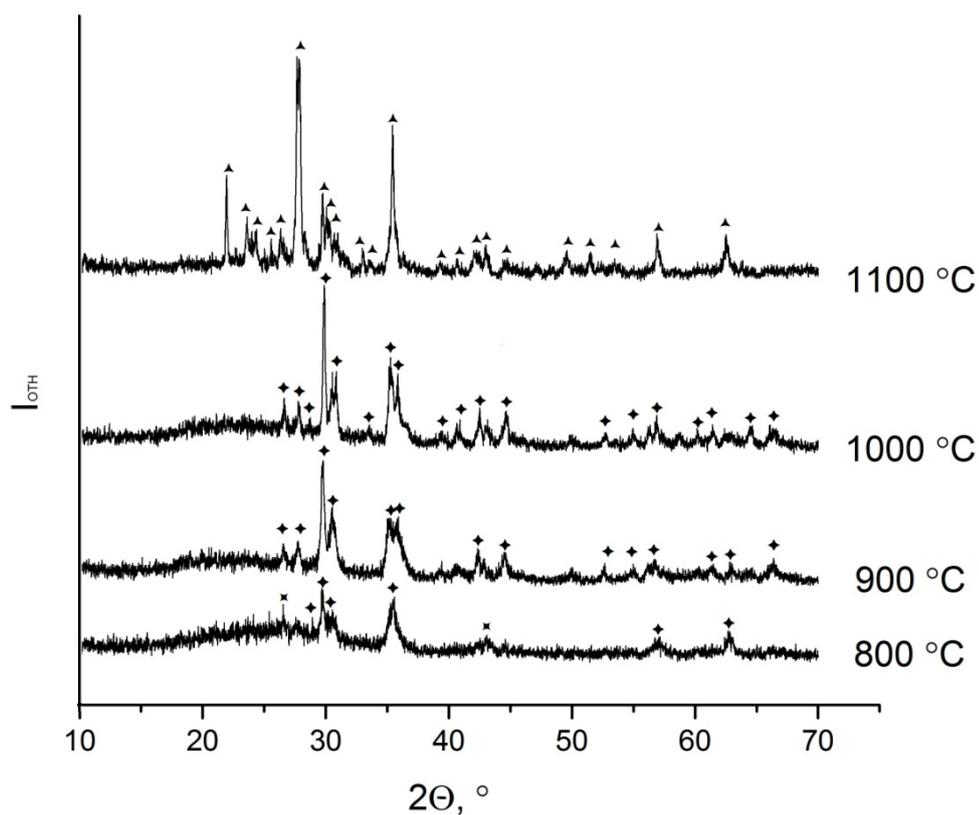


Рисунок 18 - Рентгенограммы базальтовых стекол состава Mg5, отожжённых на воздухе при 800, 900, 1000 и 1100 °C в течение 24 часов (✦ - авгит, ✱ - магнетит, ▲ - альбит).

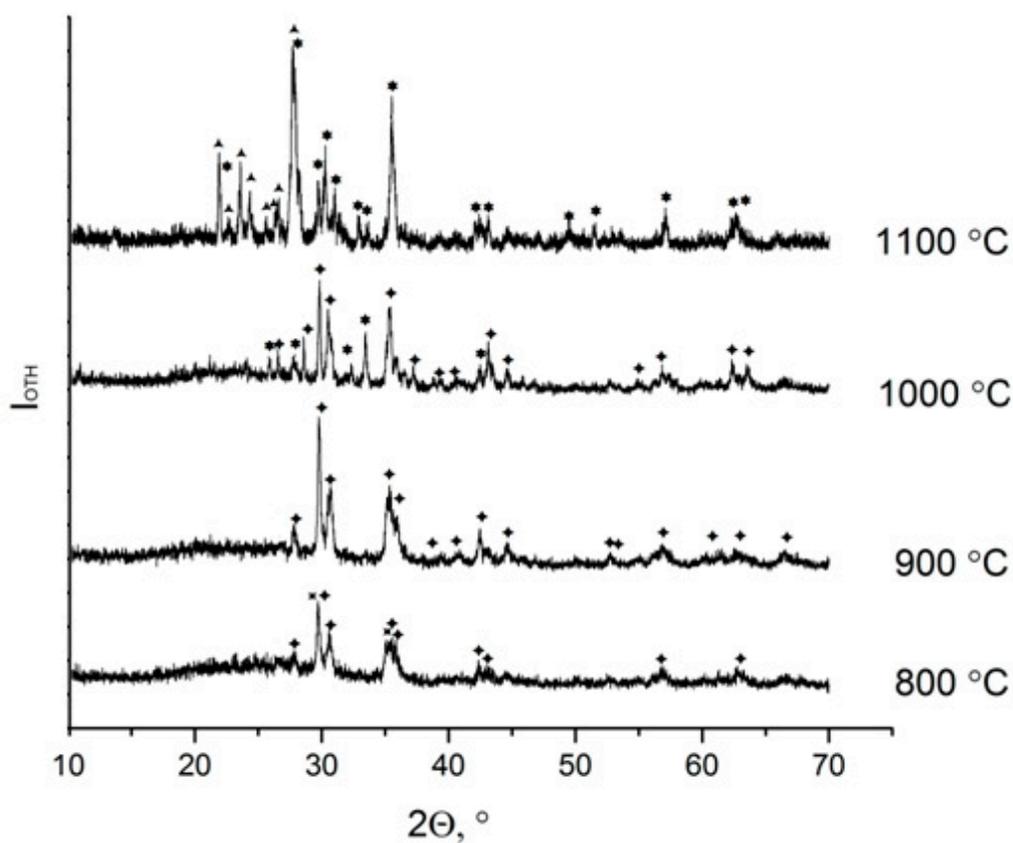


Рисунок 19 - Рентгенограммы базальтовых стекол состава Mg10, отожжённых на воздухе при 800, 900, 1000 и 1100 °C (✦ - авгит, ✱ - магнетит, ▲ - альбит, ★ - пироксен).

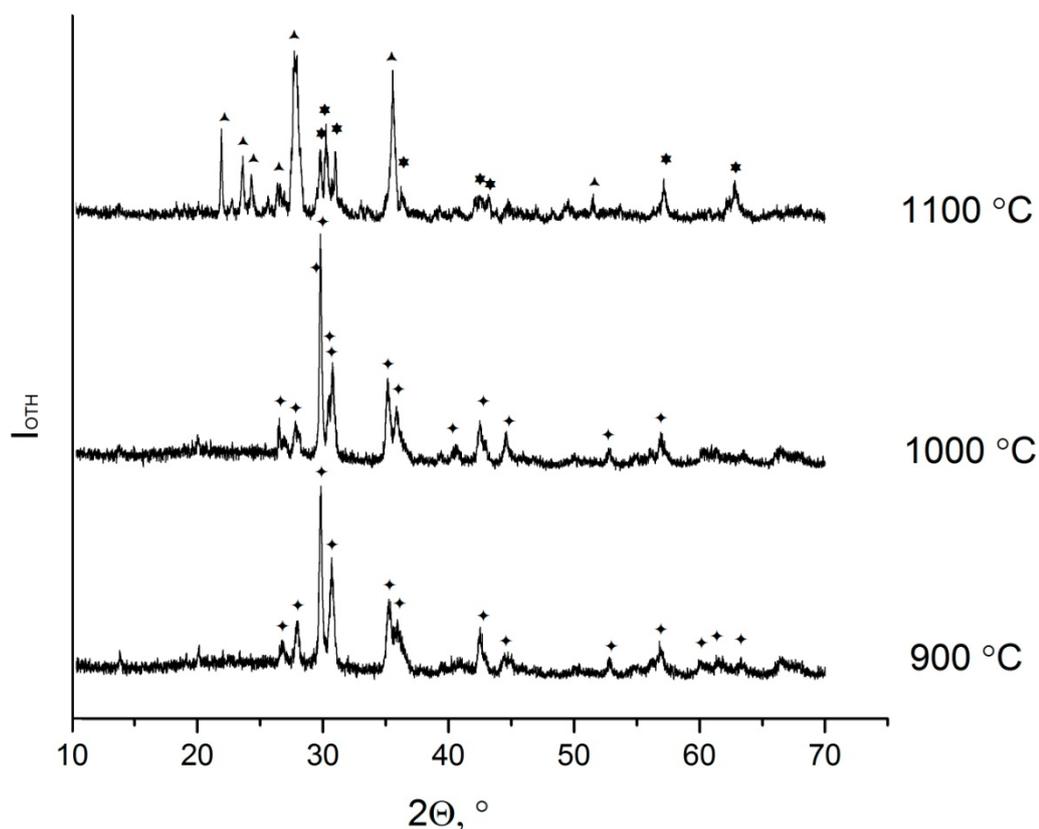


Рисунок 20 - Рентгенограммы стекол состава Mg15, отожженных на воздухе при 800, 900, 1000 и 1100 °C в течение 24 часов (◆ - авгит, ▲ - альбит, ★ - пироксен).

Иной характер кристаллизации стекол наблюдается для составов Zn5-Zn15. На рисунках 21 и 22 представлены результаты РФА стекол, модифицированных ZnO, отожженных на воздухе при температурах 800, 900, 1000 и 1100 °C в течение 24 часов.

При температуре 800 °C наблюдается кристаллизация авгита [$\text{Ca}_{0.61}\text{Mg}_{0.76}\text{Fe}_{0.49}(\text{SiO}_3)$, ICDD № 76-544] и шпинельной фазы [$\text{Zn}(\text{Al},\text{Fe})\text{O}_4$, ICDD № 82-1040]. В образцах стекол с низким содержанием оксида цинка при температуре 1100 °C кристаллизуется фаза альбита [$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$, ICDD № 83-1607]. В образцах стекол с высоким содержанием ZnO шпинельная фаза $\text{Zn}(\text{Al},\text{Fe})\text{O}_4$ становится преобладающей. При переходе от образца Zn10 к Zn15 порядок фазовых превращений не изменяется.

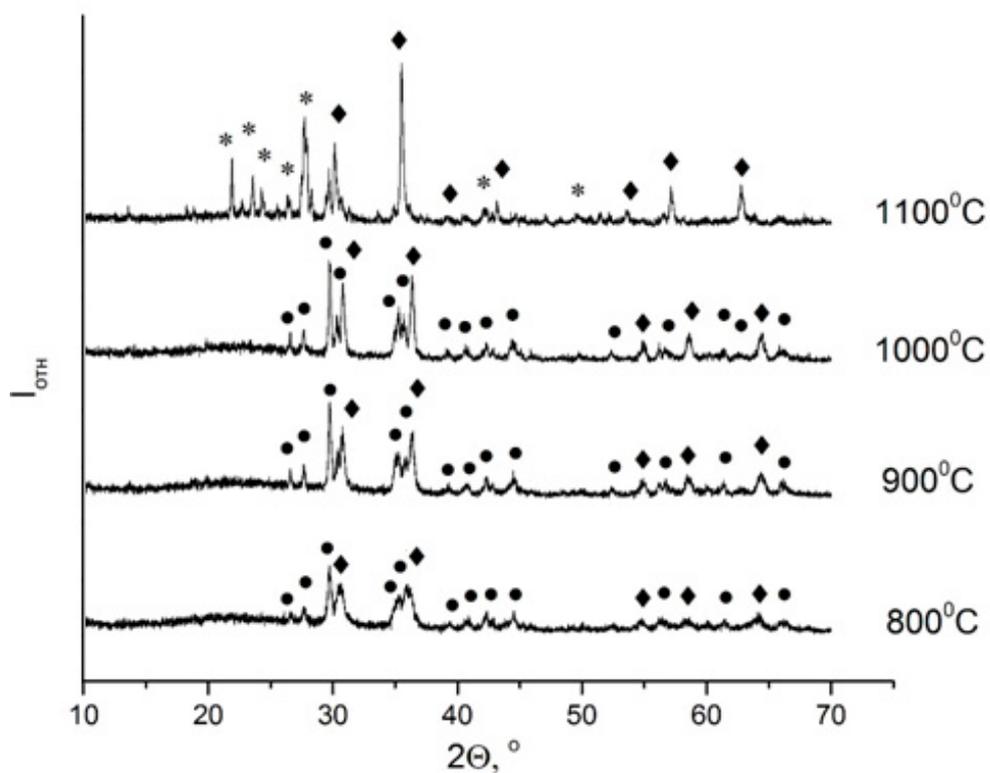


Рисунок 21 - Рентгенограммы базальтовых стекол Zn5, отожжённых на воздухе при 800, 900, 1000 и 1100°C в течение 24 часов (• - авгит, * - альбит, ♦ - $\text{Zn}(\text{Al,Fe})\text{O}_4$).

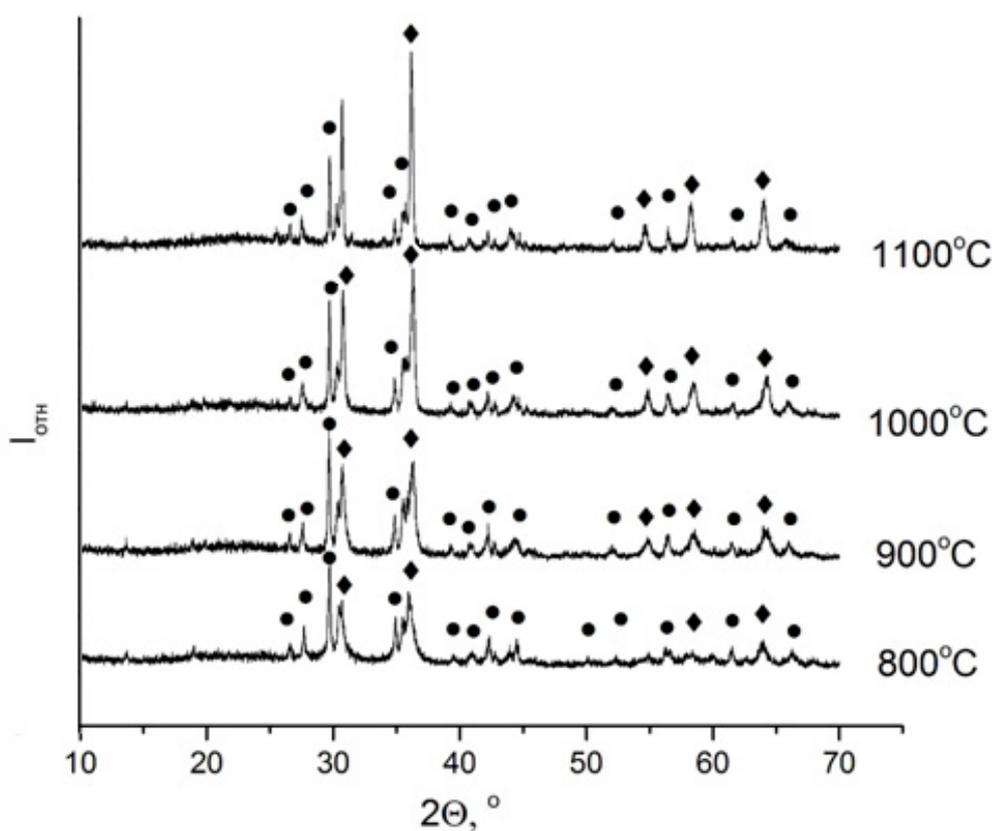


Рисунок 22 - Рентгенограммы стекол состава Zn15, отожжённых на воздухе при 800, 900, 1000 и 1100°C в течение 24 часов (• - авгит, ♦ - $\text{Zn}(\text{Al,Fe})\text{O}_4$).

4.2. ИК-спектроскопия

Структуру базальтовых стекол исследовали методом ИК-спектроскопии. На рисунках 23-25 представлены результаты ИК-спектроскопии для полученных стекол. Спектры нормированы по интенсивности полосы 1000-1200 см^{-1} . Отсутствие дальнего порядка в структуре стекла приводит к уширению основных полос в ИК-спектрах. Спектр в диапазоне от 400 до 1300 см^{-1} , который состоит из колебаний мостиковых атомов кислорода, можно разделить на три области: валентные (около 850-1300 см^{-1}), деформационные (600-850 см^{-1}) и маятниковые (около 400-600 см^{-1}) колебания. Первая область является наиболее интенсивной и, как правило, отвечает асимметричным колебаниям атомов кремния в кислородной подрешетке, таким как Si–O–Si, Si–O–Al и Si–O–. Плечо в ИК-спектрах при 1150 см^{-1} отвечает колебаниям немостиковых атомов кислорода, которые структурно и колебательно отличаются от структурных единиц Q^3 , соответствующие полосе 1100 см^{-1} [131]. Подробная интерпретация ИК-спектров базальтовых стекол возможна только после математического разложения спектров на составляющие, что дает возможность определить основные параметры полос. Для этого, спектр был представлен как сумма Гауссовых пиков (рисунок 23).

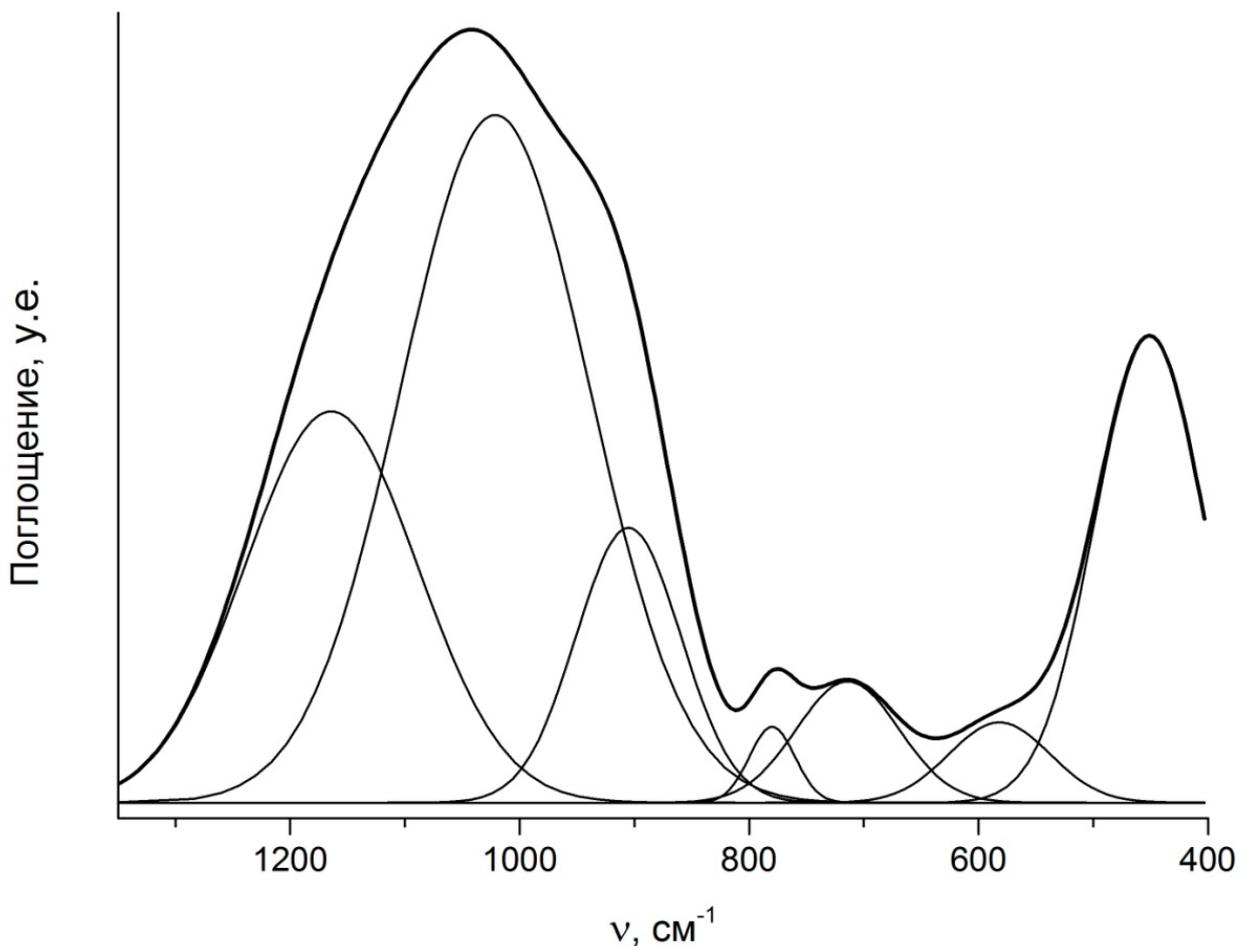


Рисунок 23 - Разложение ИК-спектра стекол исходного базальта.

В низкочастотной области спектра присутствует полоса с центром около 475 см^{-1} . Данная полоса характеризует перемещение мостикового кислорода в плоскости, перпендикулярной связям Al–O–Al или Al–O–Si [132]. В пределах этого диапазона в ИК-спектрах также могут появиться валентные колебания Al–O, если алюминий находится в октаэдрической координации, при этом он не образует основу алюмосиликатного каркаса, а выступает в роли модификатора [133]. В данной области отмечается заметное плечо при 580 см^{-1} с увеличением содержания ZnO (рисунок 25). Мы предполагаем, что это может быть связано с увеличением числа шести координированных катионов алюминия [134, 135].

В интервале $600\text{-}850 \text{ см}^{-1}$, так называемом диапазоне псевдо-колебаний решетки - присутствуют полосы, характеризующие тетраэдрически упорядоченные структурные единицы стекла [136]. Высокочастотная полоса с большей интенсивностью около 790 см^{-1} и слабая полоса около 660 см^{-1} связаны с симметричными валентными колебаниями связи алюминий-кислород в тетраэдрической структуре AlO_4^{5-} [134]. С увеличением содержания MgO, положение полос в этом диапазоне значительно не изменяется. Однако добавление ZnO приводит к значительному увеличению интенсивности полосы около 710 см^{-1} . Кроме того, было показано, что полоса при 710 см^{-1} характеризует валентные колебания алюминия в октаэдрическом окружении [133].

Результаты разложения широкой области спектра базальтовых стекол, модифицированных Li_2O и Na_2O , характеризуются сдвигом в сторону меньших частот. Схожая тенденция наблюдается для образцов базальтовых стекол, модифицированных оксидами магния и цинка.

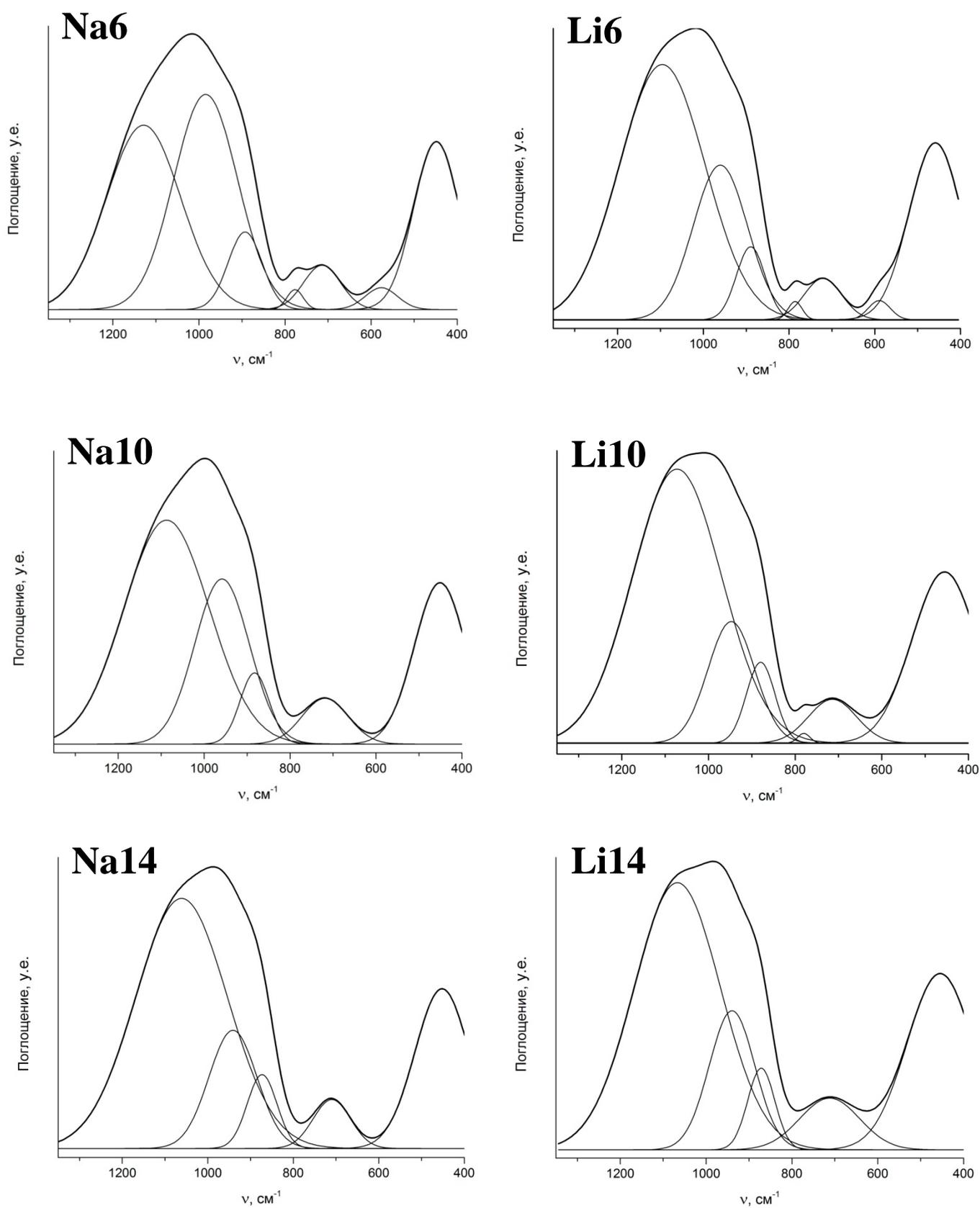


Рисунок 24 - Разложение ИК-спектров базальтовых стекол состава Na6-Na14 (слева) и Li6-Li14 (справа).

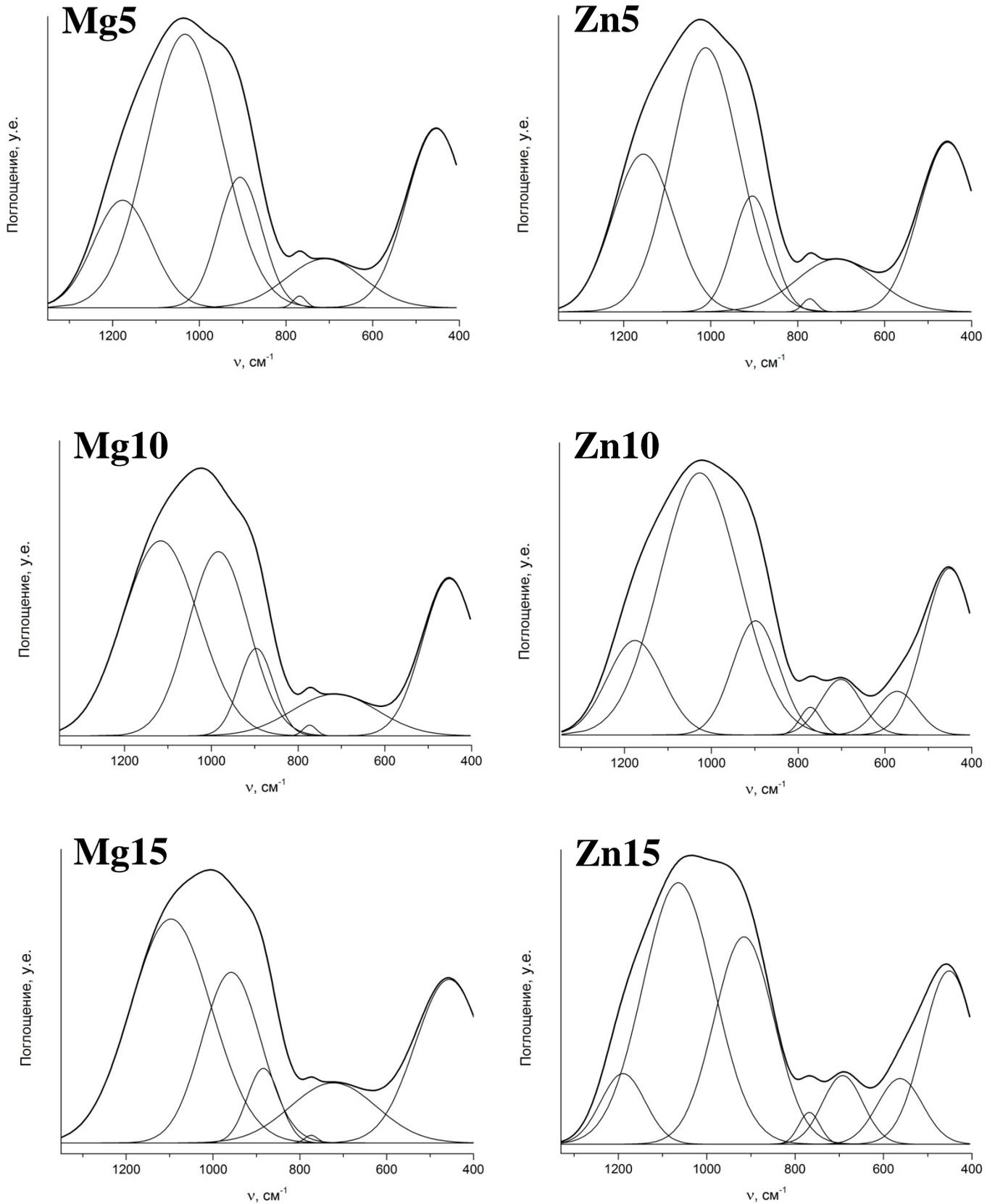


Рисунок 25 - Разложение ИК-спектров базальтовых стекол состава Mg5-Mg15 (слева) и Zn5-Zn15 (справа).

4.3. ЯМР-спектроскопия

Для установления ближайшего координационного окружения атомов кремния и алюминия в полученных стеклах использовали метод ЯМР при вращении под магическим углом. На рисунках 26-28 представлены результаты данного исследования. ^{29}Si и ^{27}Al ЯМР спектры стекол природного базальта представлены на рисунке 26. Сигналы между -40 и -130 ppm соответствуют Si–O окружению. Во всех спектрах полученных стекол присутствует пик с максимумом около -94 ppm. Положение данного пика меняется незначительно в зависимости от содержания MgO и ZnO. С увеличением содержания MgO или ZnO, положение широкого пика смещается в сторону положительных значений от -108 ppm (BCF) до -101 ppm (Mg15) и до -101 ppm (Zn15) (рисунок 27).

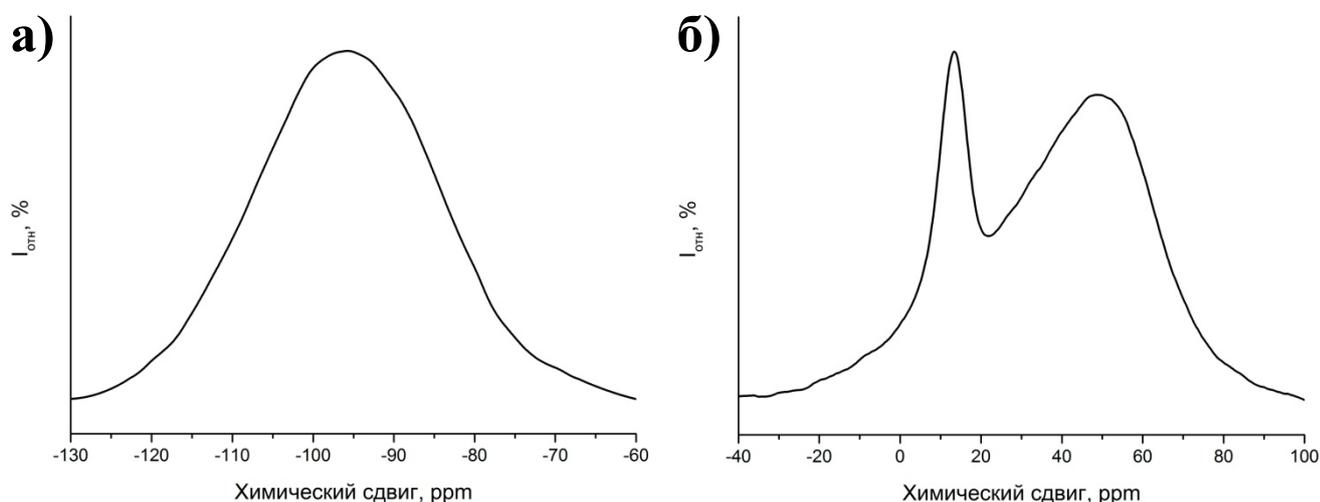


Рисунок 26 - а) ^{29}Si и б) ^{27}Al ЯМР спектры базальтовых стекол.

На представленных ^{27}Al ЯМР спектрах присутствуют широкая полоса с центром в области +50 ppm, соответствующая катионам алюминия в тетраэдрической координации, а также заметный пик с центром около +13 ppm, отвечающий катионам алюминия в октаэдрической координации [131]. На рисунке 28 показано, что ширина пиков тетраэдрически координированных катионов алюминия значительно больше, чем пиков, характеризующих октаэдрическое положение катионов алюминия. Следовательно, степень упорядоченности вокруг тетраэдрически координированных катионов алюминия значительно меньше. В спектрах базальтовых стекол с высоким содержанием MgO преобладают катионы алюминия в тетраэдрической координации. Однако при высоком содержании ZnO на ^{27}Al ЯМР спектрах наблюдается появление пика, соответствующего октаэдрическому окружению атомов алюминия. Относительные площади пиков для 4-х и 6-ти координированного Al отличаются для данной серий образцов, что свидетельствует о различном содержании алюминия в этих координациях.

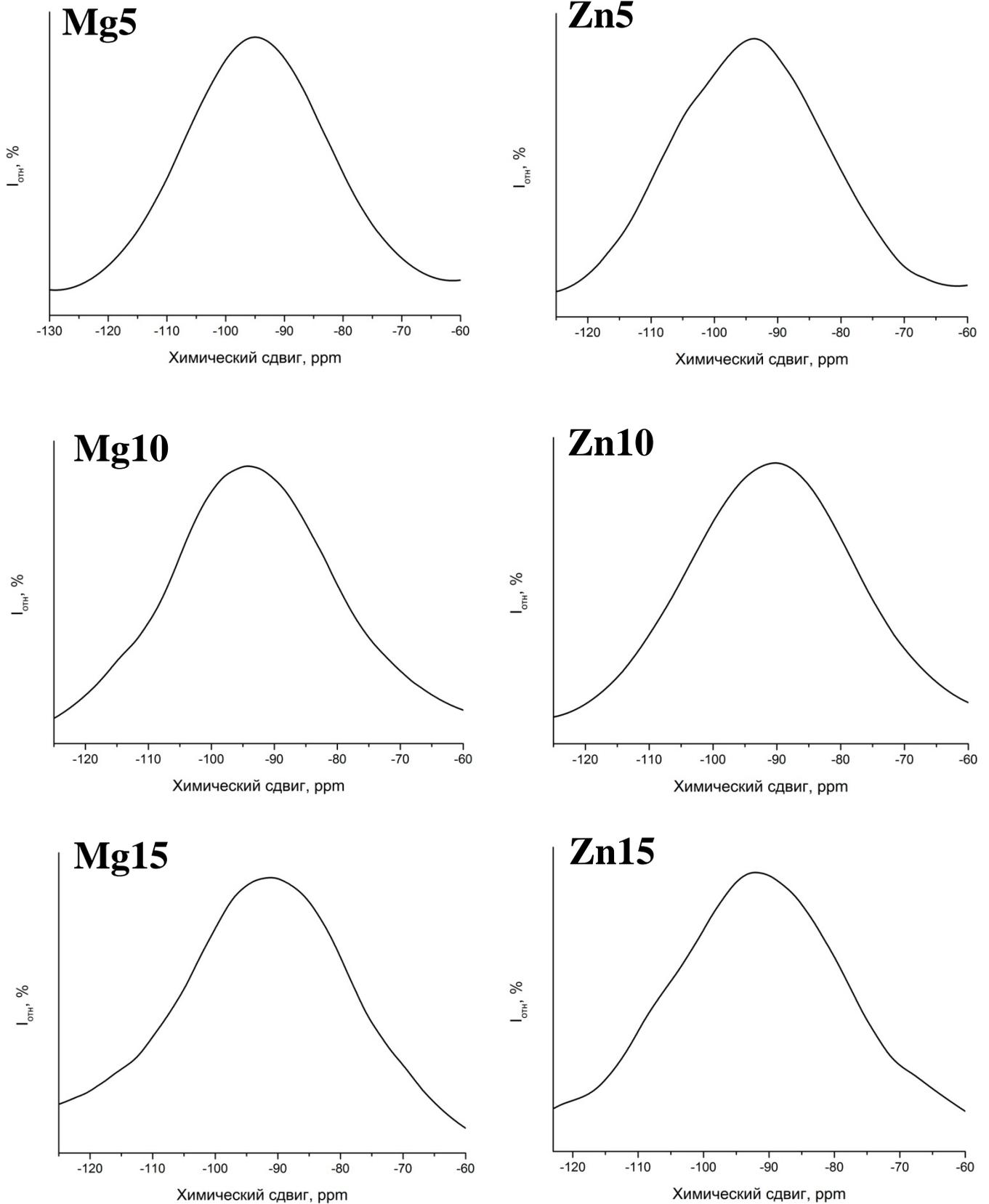


Рисунок 27 - ^{29}Si ЯМР спектры базальтовых стекол, модифицированных MgO (слева) и ZnO (справа).

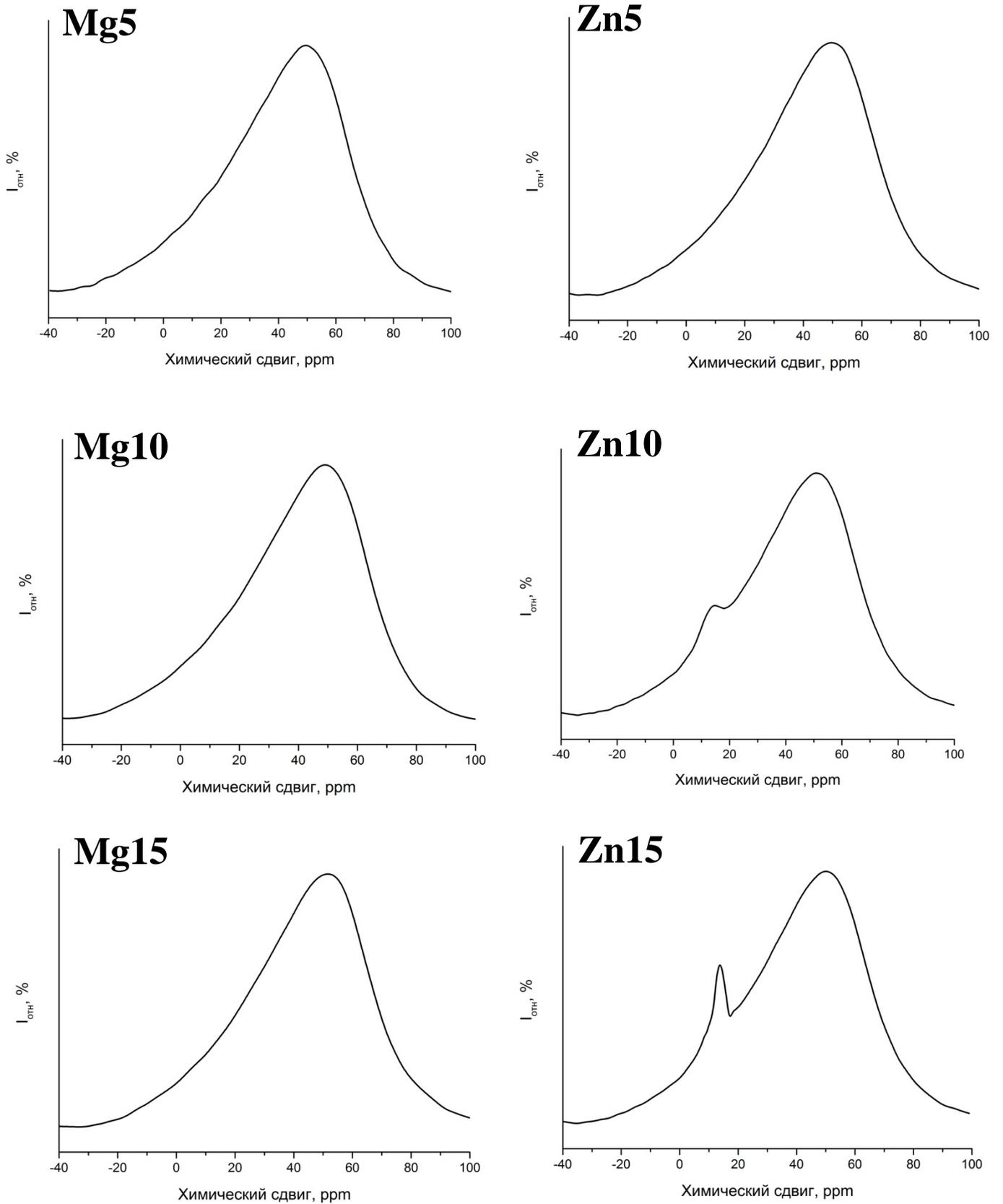


Рисунок 28 - ^{27}Al ЯМР спектры базальтовых стекол, модифицированных MgO (слева) и ZnO (справа).

ГЛАВА 5. МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ БАЗАЛЬТОВЫХ НЕПРЕРЫВНЫХ ВОЛОКОН

5.1. Ионнообменное упрочнение базальтовых непрерывных волокон

Ионный обмен проводили 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 $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ до необходимой температуры, а затем выдерживали в течение определенного промежутка времени. 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°C .

Процесс 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 (рисунок 29).



Рисунок 29 - Схема ионного обмена в поверхностном слое базальтовых волокон [53].

5.2. Методы удаления коммерческого замасливателя с поверхности базальтовой ткани

Для удаления коммерческого замасливателя с поверхности базальтовой ткани использовали два метода: температурная обработка при 300°C в течение 3 часов, и обработка в ацетоне в течение 24 часов. Для оценки изменения значений прочности до и после удаления замасливателя определяли механические свойства волокон на растяжение.

5.3. Обработка базальтовых волокон растворами неорганических кислот

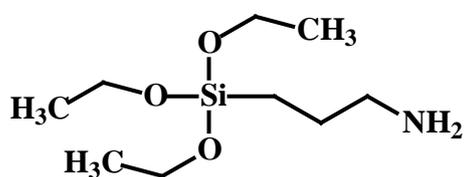
После удаления замасливателя, базальтовую ткань подвергали обработке растворами кислот. Для этого использовали 10 % соляную кислоту и 0.5 М плавиковую кислоту. Обработку производили в течение 10, 30 и 60 минут при комнатной температуре. Затем, все образцы промывали несколько раз дистиллированной водой до тех пор, пока тесты с AgNO_3 и CaCl_2 не показывали полное отсутствие ионов Cl^- или F^- , соответственно. После производили сушку при температуре 105°C в течение 12 часов. Соответствующие сокращения названий образцов и условия обработки представлены в таблице 7.

Таблица 7 - Сокращения названий образцов после удаления замасливателя и обработки неорганическими кислотами.

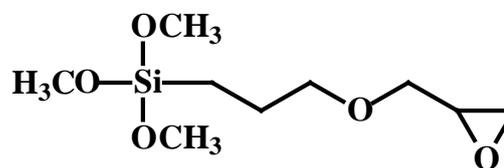
Название образца	Условия обработки
BF	Исходное волокно, без обработки
HTBF	Удаление замасливателя при 300°C , 3 часа
ABF	Удаление замасливателя в ацетоне, 24 часа
ABF-HCl-10	10 % HCl в течение 10 минут
ABF-HCl-30	10 % HCl в течение 30 минут
ABF-HCl-60	10 % HCl в течение 60 минут
ABF-HF-10	0.5 М HF в течение 10 минут
ABF-HF-30	0.5 М HF в течение 30 минут
ABF-HF-60	0.5 М HF в течение 60 минут

5.4. Обработка базальтовых волокон растворами силановых аппретов

Для нанесения покрытий использовали два вида силановых аппретов с различными органофункциональными группами, структурные формулы которых приведены ниже (рисунок 30).



γ -аминопропилтриэтоксисилан
(APS)



γ -глицидоксипропилтриметоксисилан
(GPS)

Рисунок 30 - Структурные формулы используемых силановых аппретов.

Процедура приготовления растворов, и обработка базальтовой ткани были проведены в идентичных условиях [137]. В раствор, содержащий 95 мас. % этанола и 5 мас. % дистиллированной воды, подкисленный до $\text{pH}=4$ уксусной кислотой, при постоянном

перемешивании по каплям добавляли 1 мас. % силиконового 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. Схема взаимодействия силиконовых аппретов с поверхностью базальтового волокна представлена на рисунке 31.

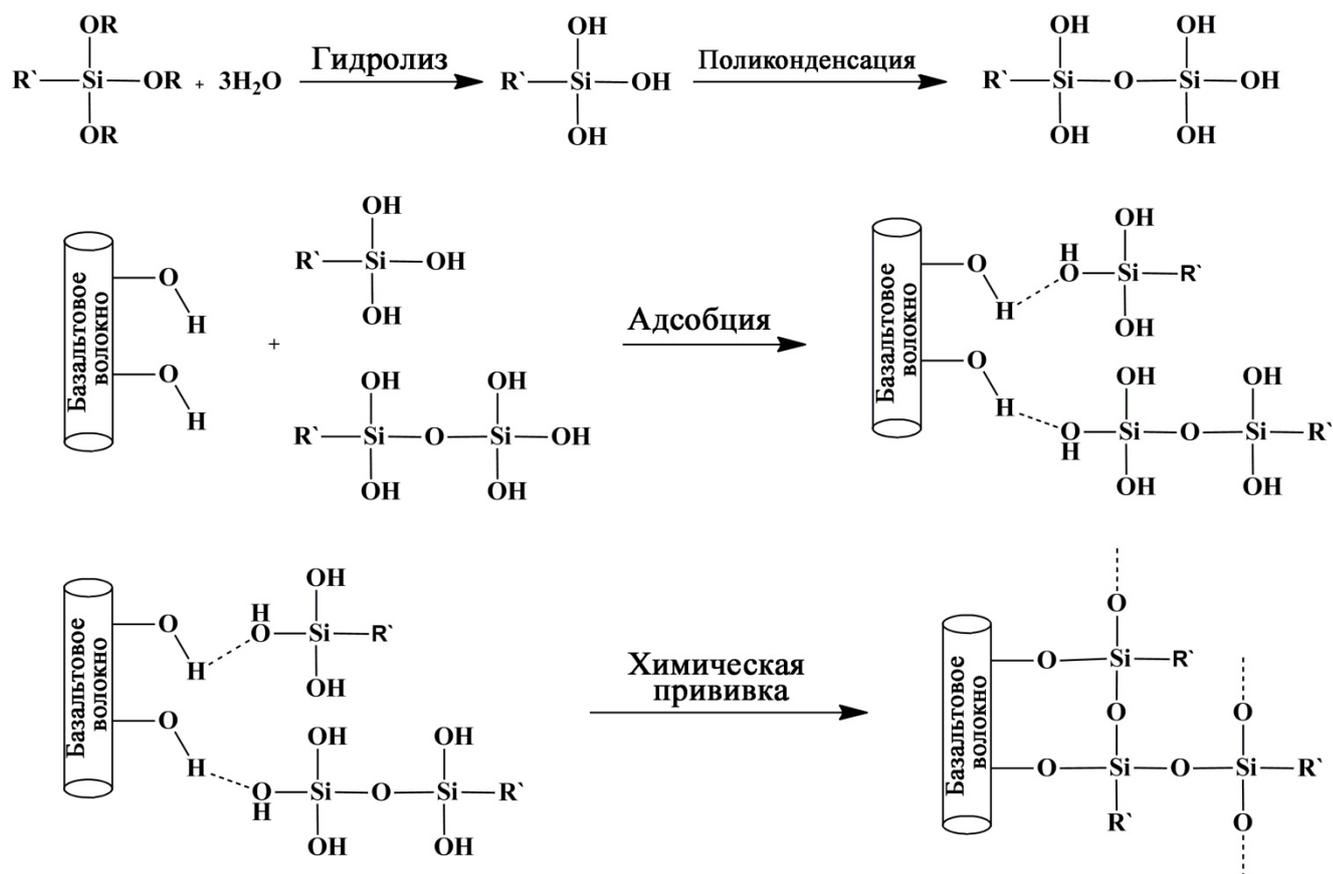


Рисунок 31 - Схема взаимодействия силиконовых аппретов с базальтовым волокном [137].

При добавлении силиконового аппрета в водно-спиртовой раствор происходит гидролиз и полимеризация с формированием силинольных групп. Затем молекулы сконденсированного кремнийорганического силана присоединяются к поверхности базальтовых волокон, с формированием частично сшитой сетки органического силана. При температурной обработке происходит отделение воды с образованием прочных ковалентных связей между волокном и органофункциональным силаном.

5.5. 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). Удельная площадь поверхности, измеренная по методу БЭТ, составляет 140-180 $\text{м}^2/\text{г}$. Компоненты смешивали в трех различных соотношениях (таблица 8). 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 $\text{pH}=4$ уксусной кислотой, диспергировали с помощью ультразвука в течение 1 часа. Затем предварительно подготовленный раствор силанового аппрета 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 мин. После производили отверждение в течение 12 часов при температуре 105°C. Схема взаимодействия силановых аппретов с нано- SiO_2 показан на рисунке 32.

Таблица 8 - Сокращения названий образцов модифицированные гибридным покрытием.

Название образца	Соотношение силановый аппрет: SiO_2
ABF-APS	1 %:0 %
ABF-APS- SiO_2 -0.1	1 %:0.1 %
ABF-APS- SiO_2 -0.5	1 %:0.5 %
ABF-APS- SiO_2 -1.0	1 %:1 %
ABF-GPS	1 %:0 %
ABF-GPS- SiO_2 -0.1	1 %:0.1 %
ABF-GPS- SiO_2 -0.5	1 %:0.5 %
ABF-GPS- SiO_2 -1.0	1 %:1 %

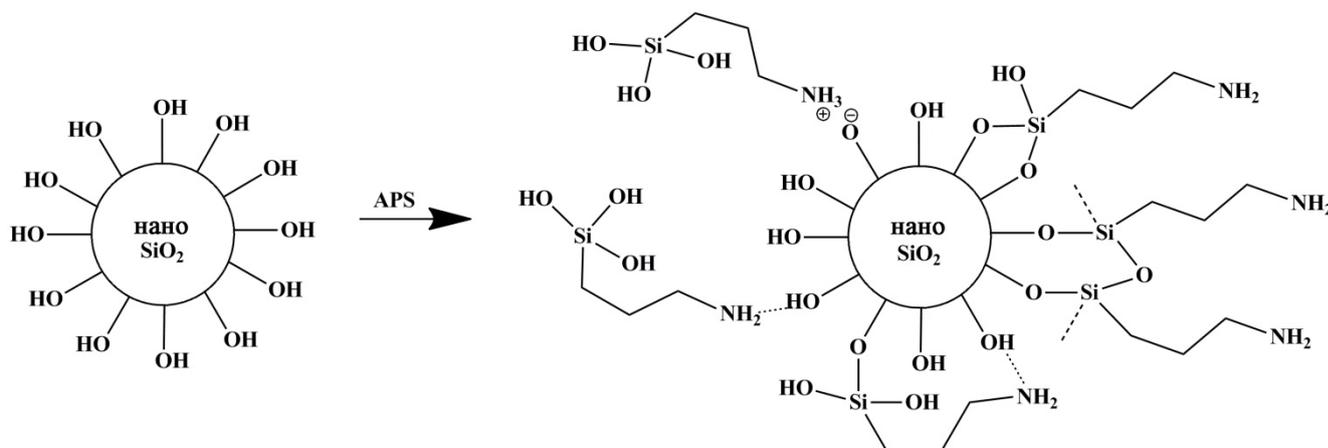


Рисунок 32 - Схема взаимодействия APS с поверхностью наночастиц SiO_2 [137].

ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН

6.1. Сканирующая электронная микроскопия

Морфология поверхности модифицированных базальтовых волокон была изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии. Изображения СЭМ базальтовых волокон до и после ионного обмена представлены на рисунке 33. На полученных изображениях видно, что после ионного обмена поверхность базальтовых волокон гладкая, без видимых следов нитрата калия.

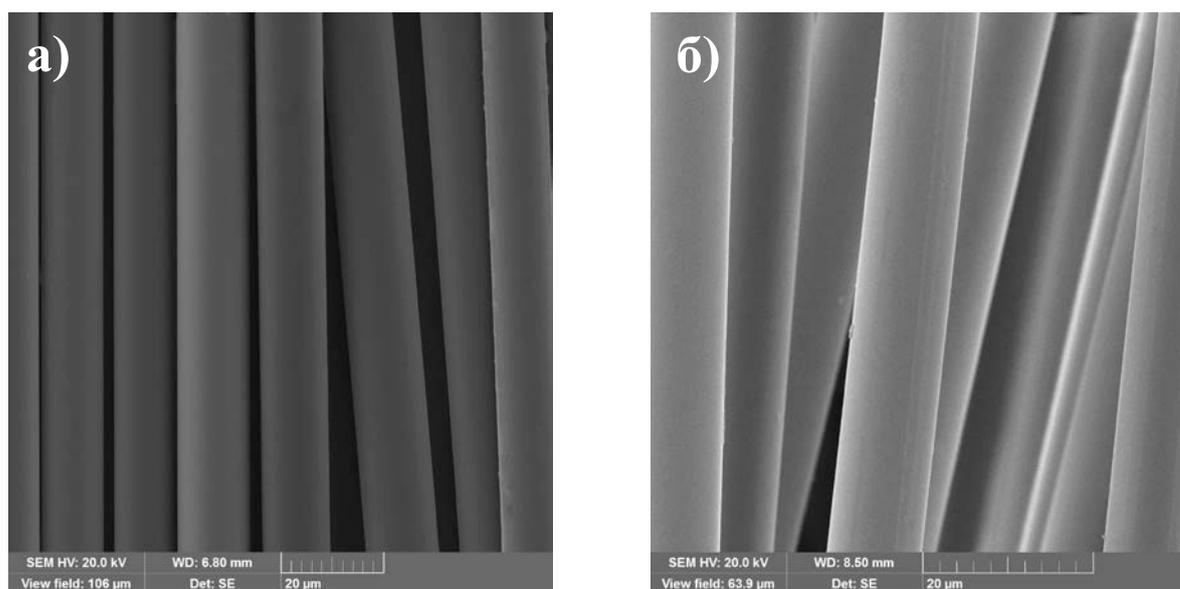


Рисунок 33 - Изображения СЭМ образцов базальтовых волокон: а) до и б) после ионного обмена.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX-анализ) было определено изменение химического состава базальтовых волокон после ионного обмена. Содержание оксида лития рассчитывалось теоретически. Химический состав базальтовых волокон до и после ионного обмена показан в таблице 9. Согласно результатам анализа, содержание основных компонентов остается постоянным, кроме оксидов щелочных металлов. Однако суммарное содержание оксидов щелочных металлов после ионного обмена остается неизменным. Изменение содержания оксидов щелочных металлов в зависимости от глубины их проникновения показано на рисунках 34 и 35. 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°C.

Таблица 9 - Химический состав (мол. %) базальтовых волокон до и после ионного обмена.

Образец	Время, мин	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O
BCF	0	63.4(6)	10.1(3)	0.9(1)	5.2(2)	12.2(3)	4.8(2)	1.2(2)	2.2(2)	0
	15	63.2(6)	10.2(3)	0.9(1)	5.2(2)	12.4(3)	4.7(2)	2.0(2)	1.4(3)	0
	30	63.0(6)	10.4(3)	0.9(1)	5.4(2)	12.3(3)	4.6(2)	2.2(3)	1.2(3)	0
	90	63.2(6)	10.2(3)	0.9(1)	5.2(2)	12.4(3)	4.7(2)	2.4(3)	1.0(3)	0
Na6	0	61.5(6)	9.5(3)	0.9(1)	5.0(2)	11.3(3)	4.5(2)	1.1(3)	6.0(2)	0
	15	61.2(6)	9.6(3)	0.9(1)	5.0(2)	11.5(3)	4.5(2)	3.4(3)	3.7(3)	0
	30	60.8(6)	9.8(3)	0.9(1)	5.2(2)	11.5(3)	4.5(2)	3.6(3)	3.5(3)	0
	90	61.3(6)	10.1(3)	0.9(1)	5.2(2)	11.5(3)	4.7(2)	4.0(3)	3.1(3)	0
Na10	0	59.0(6)	9.4(3)	0.9(1)	4.4(2)	11.0(3)	4.1(2)	1.1(3)	10.0(2)	0
	15	58.2(6)	9.5(3)	0.9(1)	4.8(2)	11.1(3)	4.3(2)	4.6(3)	6.5(3)	0
	30	58.5(6)	9.4(3)	0.9(1)	4.7(2)	11.1(3)	4.2(2)	4.9(3)	6.2(3)	0
	90	58.7(6)	9.2(3)	0.9(1)	4.7(2)	11.0(3)	4.1(2)	5.2(3)	5.9(3)	0
Na14	0	55.8(6)	9.0(3)	0.8(1)	4.6(2)	10.5(3)	4.1(2)	1.0(3)	13.8(2)	0
	15	56.2(6)	9.0(3)	0.8(1)	4.4(2)	10.3(3)	4.1(2)	6.5(3)	8.3(3)	0
	30	55.9(6)	9.3(3)	0.8(1)	4.6(2)	10.5(3)	4.1(2)	6.8(3)	8.0(3)	0
	90	55.7(6)	9.3(3)	0.8(1)	4.7(2)	10.5(3)	4.1(2)	7.0(3)	7.8(3)	0
Li6	0	59.7(6)	9.6(3)	0.9(1)	4.9(2)	11.3(3)	4.4(2)	1.1(3)	2.0(2)	6.0
	15	59.9(6)	9.6(3)	0.9(1)	4.9(2)	11.1(3)	4.4(2)	4.3(3)	1.3(3)	3.5
	30	59.5(6)	9.7(3)	0.9(1)	4.9(2)	11.3(3)	4.5(2)	4.4(3)	1.2(3)	3.5
	90	59.8(6)	9.5(3)	0.9(1)	4.8(2)	11.3(3)	4.5(2)	4.6(3)	1.2(3)	3.3
Li10	0	57.2(6)	9.2(3)	0.8(1)	4.7(2)	10.8(3)	4.2(2)	1.1(3)	1.9(2)	10.0
	15	57.1(6)	9.3(3)	0.8(1)	4.7(2)	10.8(3)	4.2(2)	6.0(3)	1.2(3)	5.8
	30	57.4(6)	9.1(3)	0.8(1)	4.7(2)	10.7(3)	4.2(2)	6.3(3)	1.1(3)	5.6
	90	57.5(6)	9.0(3)	0.8(1)	4.5(2)	10.8(3)	4.2(2)	6.6(3)	1.1(3)	5.3
Li14	0	54.6(6)	8.8(3)	0.8(1)	4.5(2)	10.3(3)	4.0(2)	1.0(3)	1.8(2)	14.0
	15	54.8(6)	8.7(3)	0.8(1)	4.5(2)	10.2(3)	4.0(2)	7.9(3)	1.2(3)	7.7
	30	54.5(6)	8.7(3)	0.8(1)	4.5(2)	10.3(3)	4.0(2)	8.5(3)	1.0(3)	7.3
	90	54.6(6)	8.8(3)	0.8(1)	4.5(2)	10.3(3)	4.0(2)	8.8(3)	0.9(3)	7.1

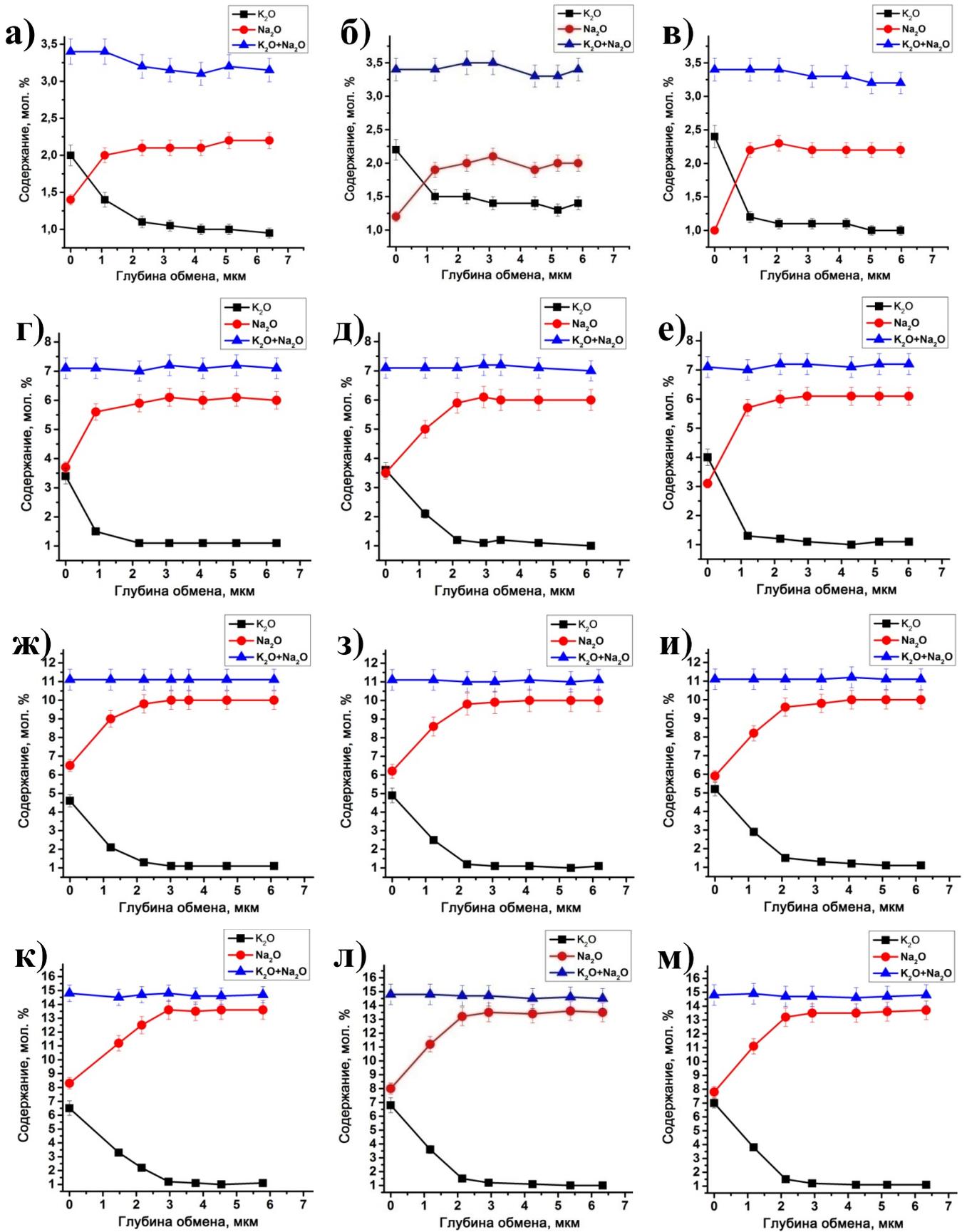


Рисунок 34 - Профиль изменения содержания оксидов щелочных металлов после ионного обмена в течение 15, 30 и 90 минут: а)-в) BCF , г)-е) $Na6$, ж)-и) $Na10$, к)-м) $Na14$.

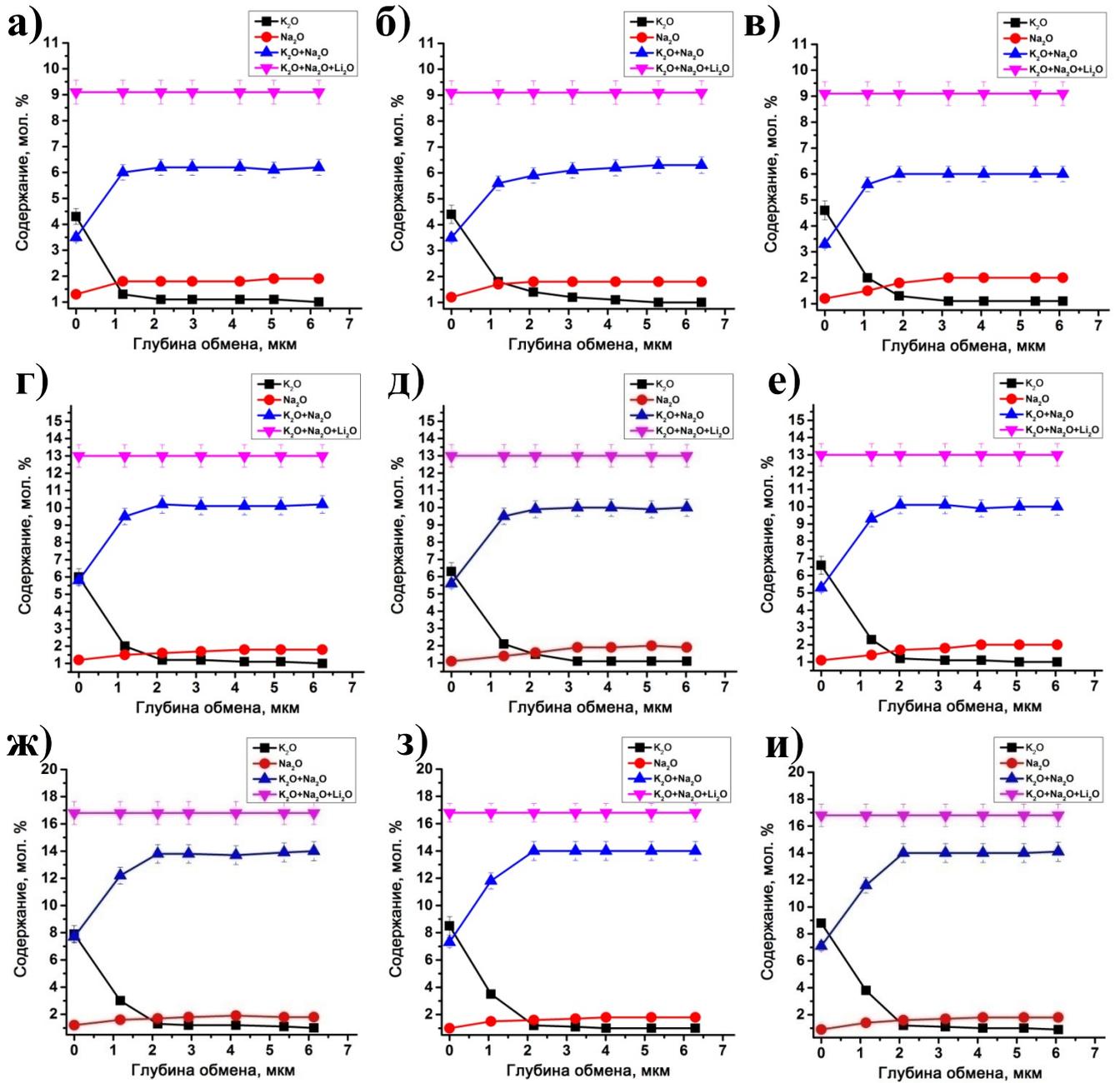


Рисунок 35 - Профиль изменения содержания оксидов щелочных металлов после ионного обмена в течение 15, 30 и 90 минут: а)-в) Li6, г)-е) Li10, ж)-и) Li14.

На рисунке 36 представлены изображения СЭМ базальтовых волокон из ткани, покрытых коммерческим замасливателем. Полученные изображения показывают, что после термической обработки на поверхности волокон остаются следовые количества замасливателя. Однако после экстракции в ацетоне волокна представляют собой длинные цилиндры с гладкой поверхностью без видимых дефектов и загрязнений.

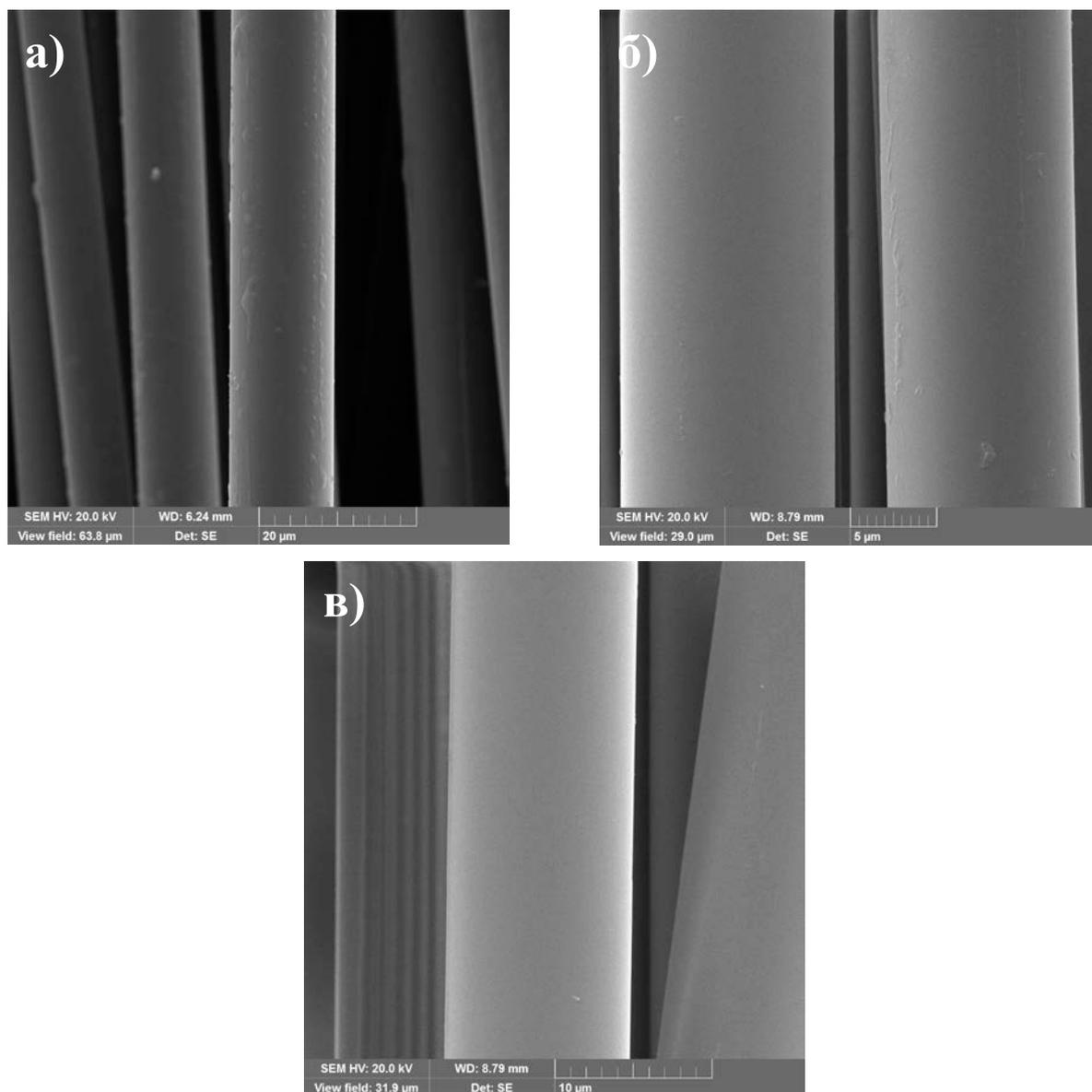


Рисунок 36 - Изображения СЭМ образцов базальтовых волокон: а) покрытые замасливателем (BF), б) прокаленные при 300°C (HTBF), в) после обработки в ацетоне (ABF) [137].

Дальнейшая обработка коммерческих базальтовых волокон в растворе соляной кислоты приводит к заметному изменению морфологии поверхности. На рисунке 37а-в наблюдается изменение количества и размера дефектов на поверхности с увеличением времени обработки. Волокна, обработанные в растворе плавиковой кислоты, представлены на рисунке 37г-е. На поверхности волокна образуются белые сферовидные хлопья, количество которых увеличивается с увеличением времени обработки. Анализ химического состава образующихся частиц на поверхности базальтовых волокон после обработки в растворе плавиковой кислоты показал, что основным элементом является Si, со следовыми количествами Mg, Ca, Al и Fe.

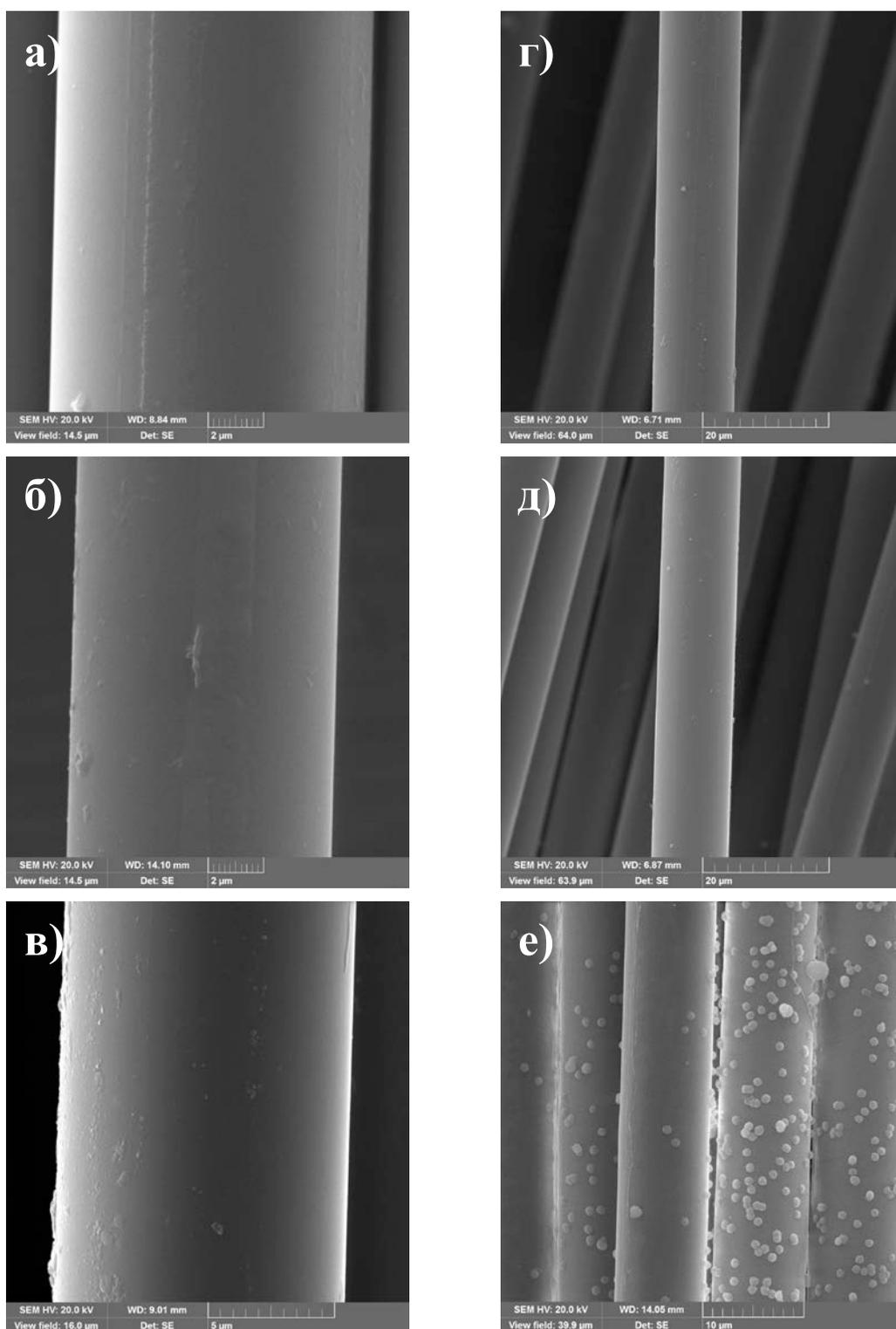


Рисунок 37 - Изображения СЭМ образцов после обработки в 10 % растворе HCl в течение 10, 30, 60 минут (слева): а) ABF-HCl-10, б) ABF-HCl-30, в) ABF-HCl-60; после обработки HF 0.5 M в течение 10, 30, 60 минут (справа): г) ABF-HF-10, д) ABF-HF-30, е) ABF-HF-60.

Методом EDX-анализа определен химический состав базальтовых волокон до и после обработки в растворе соляной кислоты (таблица 10). Показано, что обработка приводит к уменьшению содержания все основных элементов волокон, за исключением Si и Ti.

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

Состав	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)

Изображения СЭМ поверхности образцов ABF-APS и ABF-GPS (рисунки 35а и 36а) подтверждают, что силановые аппреты равномерно покрывают поверхность волокон. Поверхность гладкая и нет заметных неоднородностей. Однако нанесение покрытия на основе GPS приводит к появлению незначительной «шероховатости».

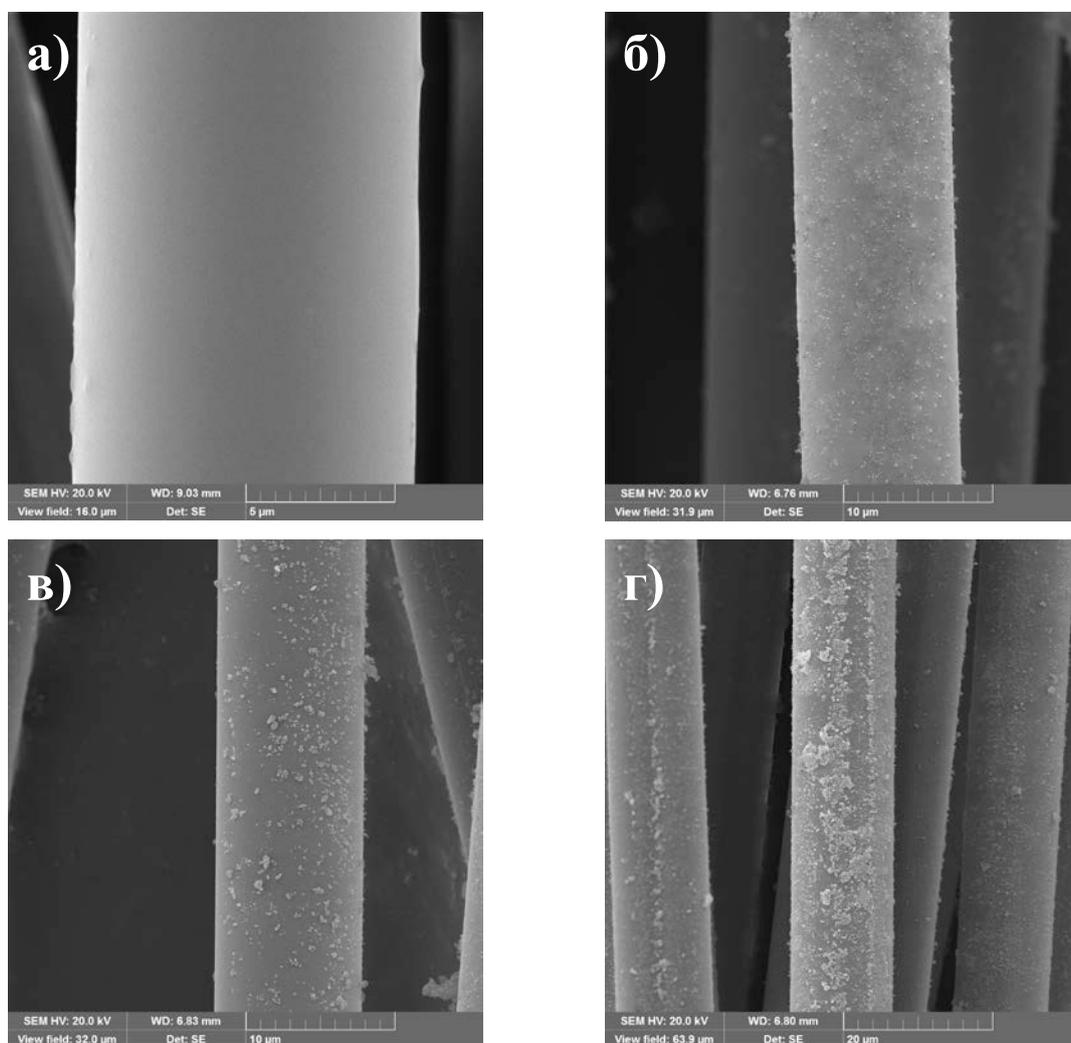


Рисунок 38 - Изображения СЭМ образцов базальтовых волокон, обработанных 1 мас. % APS а) ABF-APS и гибридным покрытием: б) ABF-APS-SiO₂-0.1; в) ABF-APS-SiO₂-0.5; г) ABF-APS-SiO₂-1.0 [137].

При использовании гибридного покрытия на основе модифицированных наночастиц SiO_2 морфология поверхности претерпевает значительные изменения. Как видно из рисунков 38б и 39б, после обработки на поверхности образуется большое количество частиц микронного и нано-размеров. Данные частицы равномерно распределены, что увеличивает шероховатость поверхности базальтового волокна. Однако при увеличении концентрации наночастиц наблюдается образование крупных агломератов. Как показано на рисунках 38в, г и 39в, г, покрытие на основе APS состоит из агломератов бóльшего размера по сравнению с покрытием на основе GPS. Во всех случаях результаты показывают, что модификация поверхности прошла успешно, и наноразмерные частицы SiO_2 прочно прикрепляются к поверхности базальтового волокна. Кроме того, увеличивается шероховатость поверхности, что должно приводить к увеличению адгезионной прочности на границе волокно-матрица и, соответственно, к улучшению механических характеристик композиционных материалов.

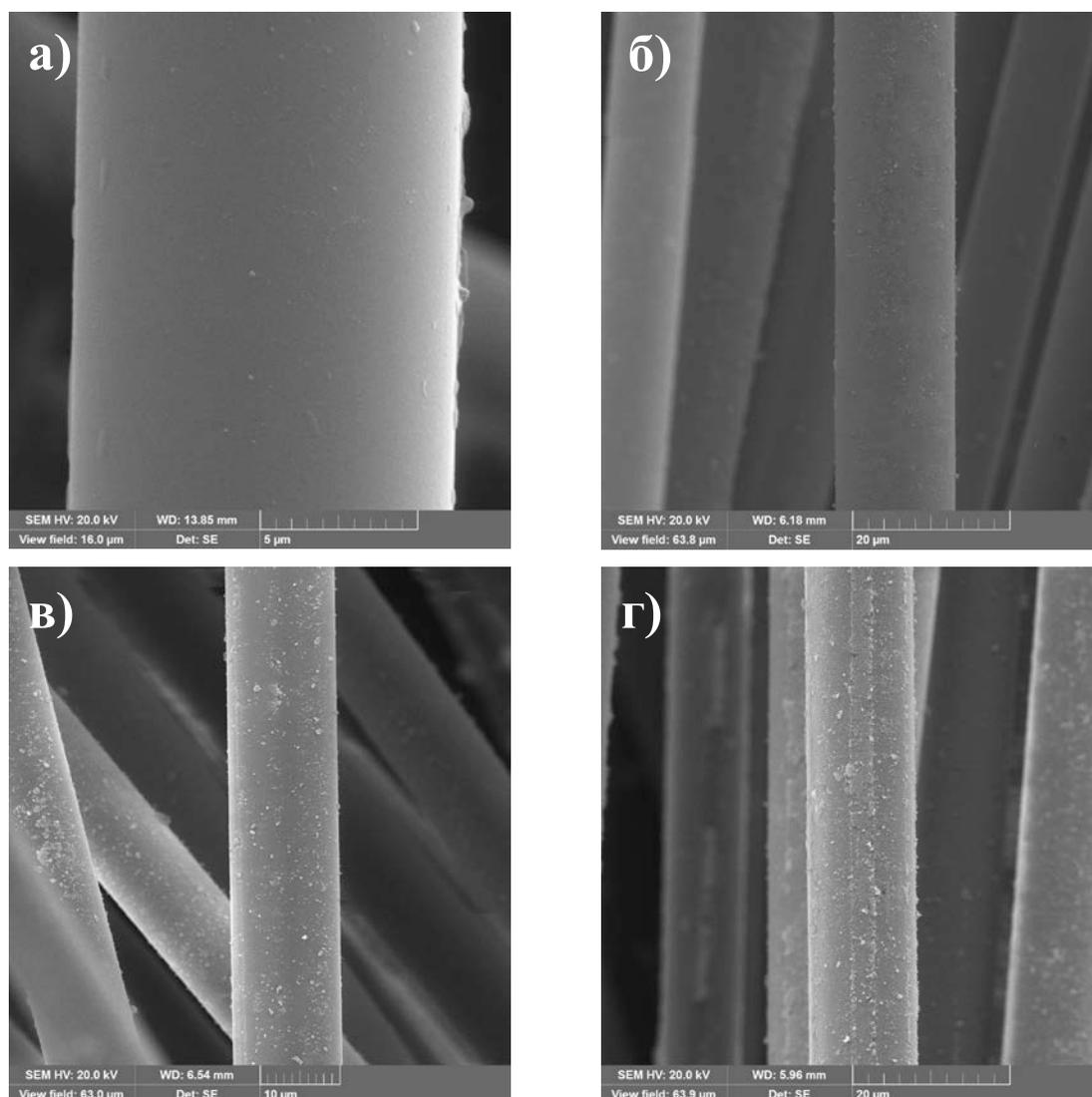


Рисунок 39 - Изображения СЭМ образцов базальтовых волокон, обработанных 1 мас. % GPS а) ABF-GPS и гибридным покрытием: б) ABF-GPS- SiO_2 -0.1; в) ABF-GPS- SiO_2 -0.5; г) ABF-GPS- SiO_2 -1.0 [137].

6.2. Инфракрасная спектроскопия

Структурные изменения на поверхности модифицированных базальтовых волокон исследовали с помощью ИК-спектроскопии [137]. ИК-спектры анализированных волокон показаны на рисунке 40. Широкая полоса между 3200 и 3650 см^{-1} в спектре базальтовых волокон с коммерческим замасливателем (BF) отвечает за валентные колебания групп N–H/O–H, связанных как с атомом C, так и с атомом Si. Набор полос около 2800–3000 см^{-1} отвечает за валентные колебания C–H в CH , CH_2 и CH_3 группах, находящихся и в ароматических и в алифатических соединениях. Небольшое плечо около 1300 и 1730 см^{-1} , соответствует колебаниям C=O в сложных эфирах или карбонилах. На ИК-спектрах волокон, термически обработанных и после обработки в ацетоне, отсутствуют полосы характерные для коммерческого замасливателя.

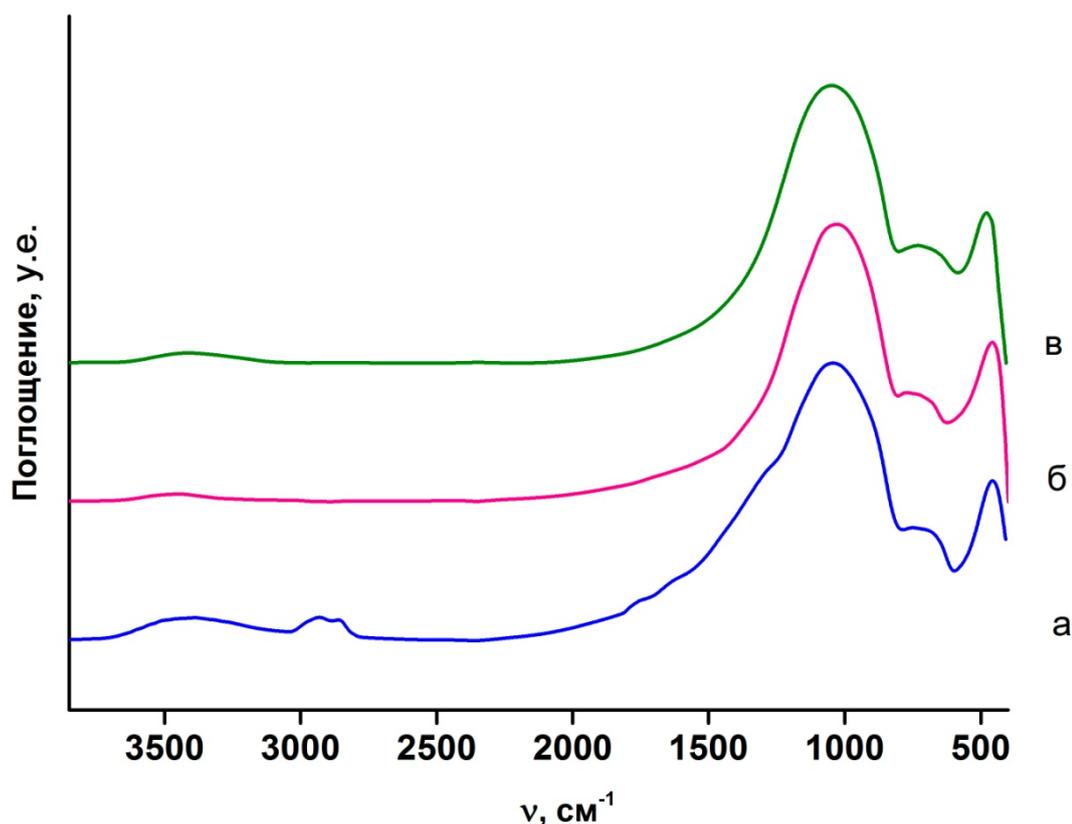


Рисунок 40 - Инфракрасные спектры базальтовых волокон: а) покрытые замасливателем BF; б) прокаленные при 300°C НТBF и в) после экстракции в ацетоне ABF [137].

Спектры базальтовых волокон, обработанных раствором HCl 10 %, представлены на рисунке 41. В области низких частот после обработки в течение 30 и 60 минут проявляется полоса около 1620 см^{-1} , соответствующая поверхностно-адсорбционной воде. Кроме этого, наблюдается постепенное разделение пика 1020 см^{-1} . Широкий пик в этой области представляет собой суперпозицию полос, обусловленный ассиметричными колебаниями Si–O–Si, Si–O–Al и Si–O– [131]. Колебания групп с участием Al проявляются в области 950 см^{-1} .

Интенсивность данной составляющей пика уменьшается с увеличением времени обработки. Таким образом, ионы алюминия выщелачиваются из кремнекислородного каркаса при обработке в растворе соляной кислоты [138]. Так же на спектрах наблюдается увеличение интенсивности полос 3425 см^{-1} и 3250 см^{-1} , соответствующих колебаниям гидроксильных групп, связанных внутримолекулярными и межмолекулярными водородными связями. Колебания О–Н группы появляются в области 3650 см^{-1} для образцов, обработанных в течение 30 и 60 минут. Положение этого пика предполагает интерглобулярную природу силанольных групп [139].

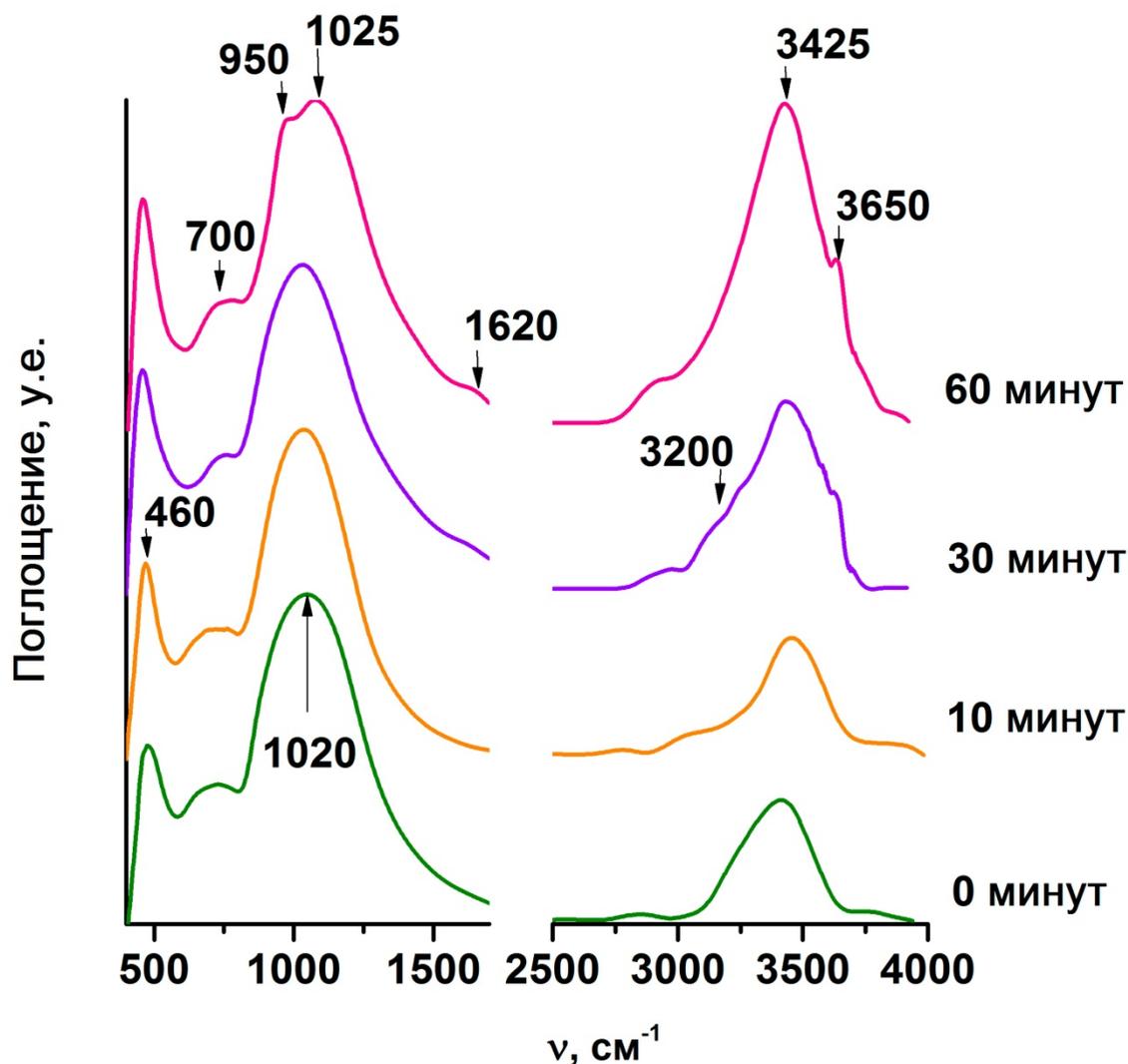


Рисунок 41 - Инфракрасные спектры базальтовых волокон: после обработки в 10 % растворе HCl в течение 0, 10, 30, 60 минут: ABF, ABF-HCl-10, ABF-HCl-30, ABF-HCl-60.

На рисунке 42 представлены спектры базальтовых волокон после обработки в 0.5 М растворе HF в течение 10, 30 и 60 минут. Широкие пики для образца после обработки в ацетоне наблюдаются в 460 , 700 и 1020 см^{-1} . В низкочастотной области полоса 1020 см^{-1} , соответствующая колебаниям катионов сеткообразователей, смещается в сторону 970 см^{-1} при увеличении времени обработки. Это свидетельствует об уменьшении степени связности

структуры стекла. Изменения, происходящие в высокочастотной области, имеют схожую тенденцию с изменениями, происходящими после обработки базальтовых волокон в 10 % растворе HCl.

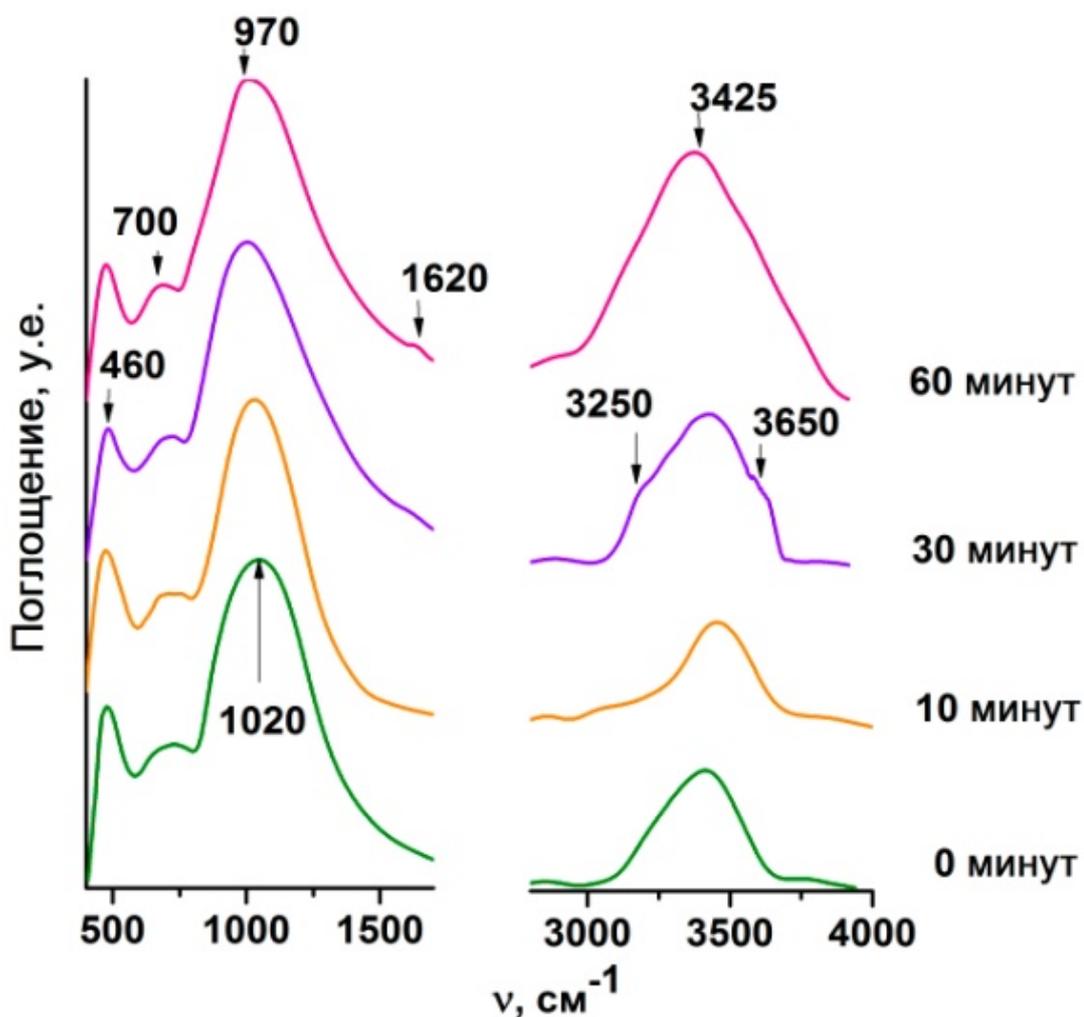


Рисунок 42 - Инфракрасные спектры базальтовых волокон: после обработки в 0.5 M растворе HF в течение 0, 10, 30 и 60 минут: ABF, ABF-HF-10, ABF-HF-30, ABF-HF-60.

На рисунках 43 и 44 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 обработки в ацетоне. Разностный спектр хорошо сочетается со спектром полиаминсилоксана по положению полос и относительным интенсивностям (рисунок 43). Наличие пары пиков при 1030 и 1130 cm^{-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 [140]. Полоса около 1570 cm^{-1} отвечает за деформационные колебания NH_2 группы, образующие водородные связи с силанольными группами. Полосы 1350, 1450 и 1525 cm^{-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.

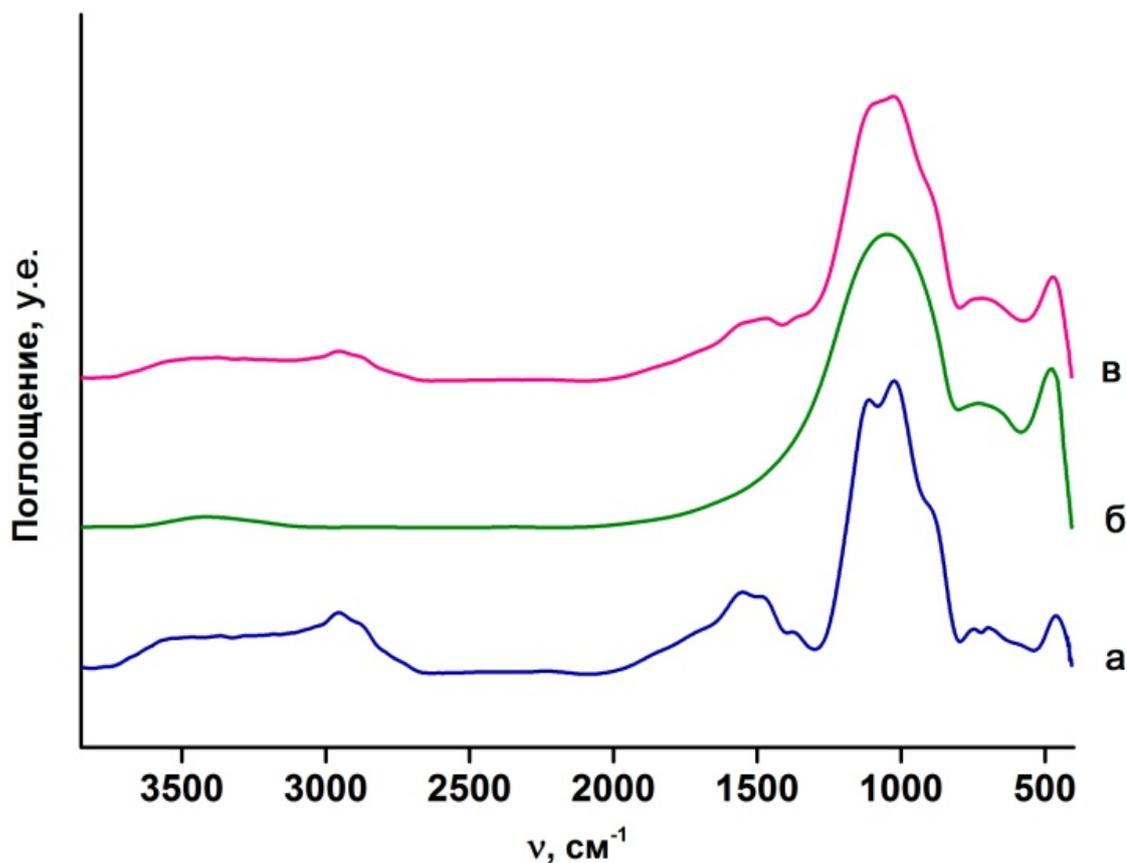


Рисунок 43 - а) Разностные инфракрасные спектры базальтовых волокон б) после обработки в ацетоне и в) обработанными 1 мас. % раствором APS [137].

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 замасливателя ацетоном показан на рисунке 44. Полоса 3380 см^{-1} соответствует колебаниям –ОН групп. Наличие этого пика, наряду с пиками 910 см^{-1} и 800 см^{-1} указывает на то, что силиановый аппарат был гидролизован в растворе, и был сконденсирован в значительной степени. 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 –CH₂– и –CH₃ групп. Пик 1320 см^{-1} отвечает за колебания сегментов –CH₂–O–CH₂–. Полосы 1670 и 1730 см^{-1} соответствуют колебаниям C=C и C=O групп, что связано с различным раскрытием эпоксидного кольца в процессе гидролиза [141].

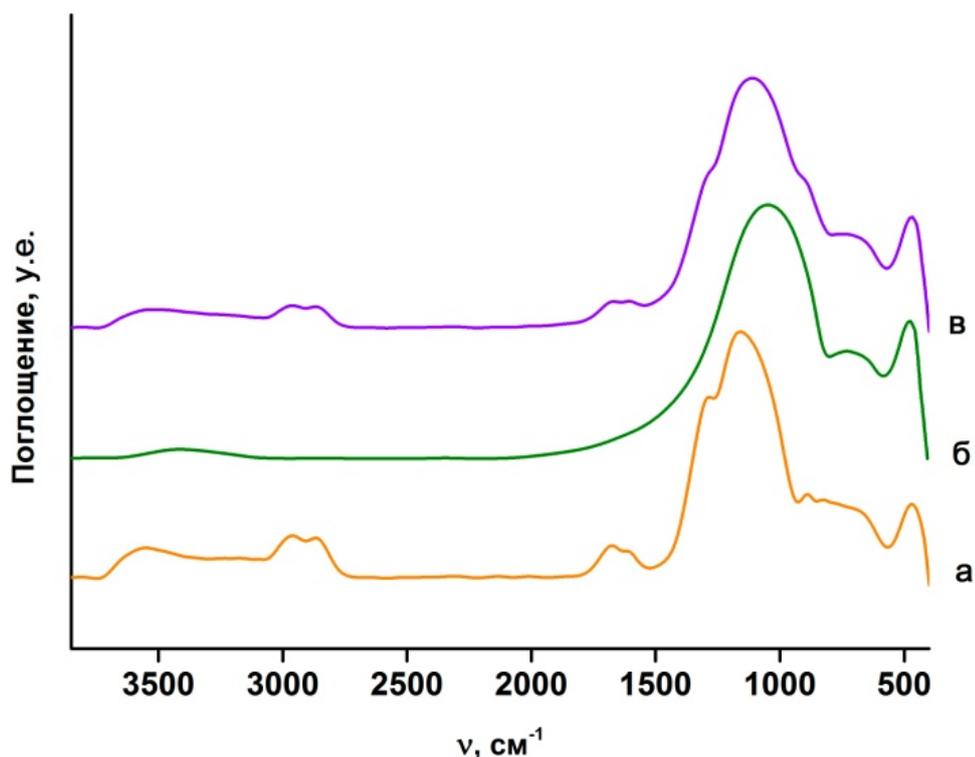


Рисунок 44 - а) Разностные инфракрасные спектры базальтовых волокон б) после обработки в ацетоне и в) обработанными 1 мас. % раствором GPS [137].

Химические структуры необработанных и обработанных наночастиц SiO_2 , а также волокон с гибридным покрытием были проанализированы с помощью ИК-спектроскопии (рисунки 45 и 46). На рисунке 45 приведены инфракрасные спектры наночастиц SiO_2 , модифицированных APS и GPS. На ИК-спектрах необработанных частиц присутствуют пики, отвечающие группам Si-O-Si при $1030\text{-}1130\text{ см}^{-1}$ и 470 см^{-1} и Si-OH при 960 см^{-1} , указывают на присутствие SiO_2 соединения. На спектре модифицированных наночастиц присутствуют полосы, доказывающие наличие силановых аппретов на поверхности наночастиц, подобно наличию их на поверхности базальтовых волокон. Наличие пиков $2860, 2890\text{ см}^{-1}$ на спектрах соответствует протеканию гидролиза. Полосы в области $1350, 1450, 1525\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям $-\text{CH}_2-$ групп. Пики 1620 и 1670 см^{-1} (колебания $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ групп) свидетельствуют о частичном раскрытии эпоксидного кольца в GPS. В результате было показано, что молекулы органических силанов успешно прививаются к поверхности SiO_2 в процессе силанизации.

Модификация поверхности базальтовых волокон с гибридным покрытием на основе силановых аппретов и наночастиц SiO_2 была так же изучена с помощью ИК-спектроскопии. Спектры образцов представлены на рисунке 46. На всех спектрах наблюдается уширение самого интенсивного пика 1100 см^{-1} . Уширение полосы в этой области обусловлено валентными колебаниями мостиковых связей Si-O-Si(Al) ($1000\text{-}1200\text{ см}^{-1}$) и валентными колебаниями немостиковых связей Si-O- ($900\text{-}1000\text{ см}^{-1}$).

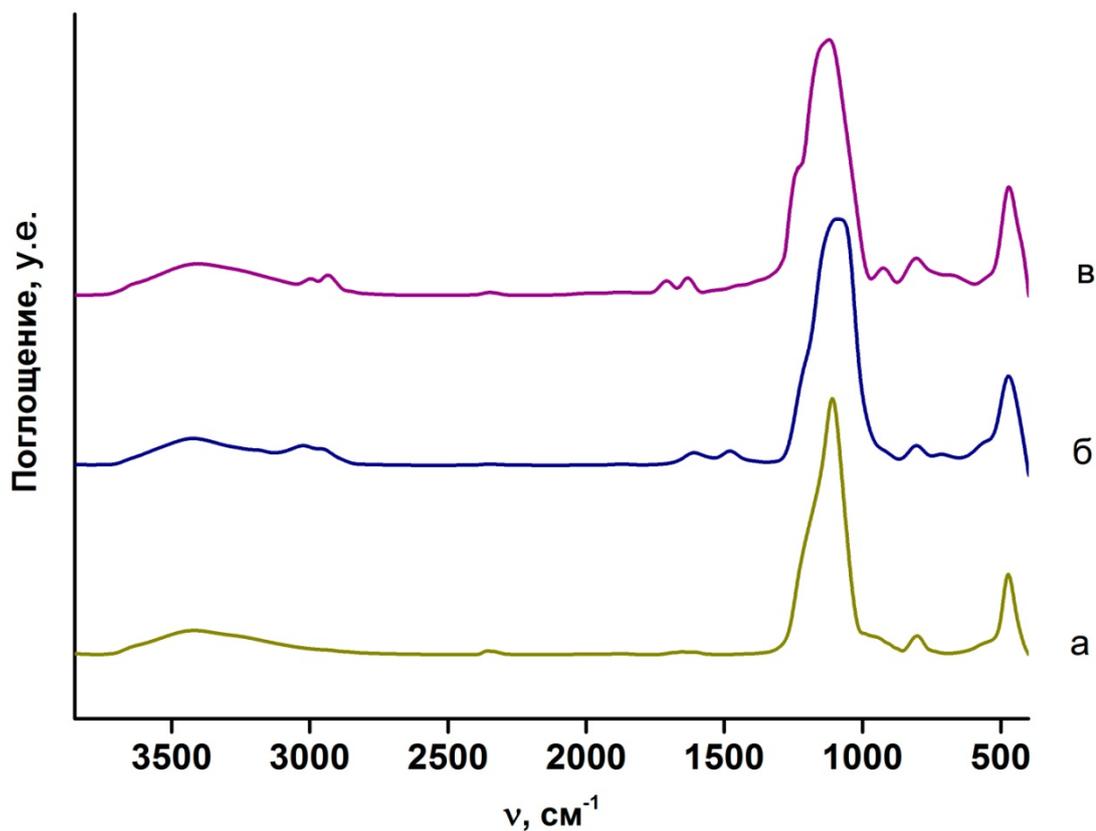


Рисунок 45 - ИК-спектры а) немодифицированных б) APS и в) GPS модифицированных наночастиц SiO_2 [137].

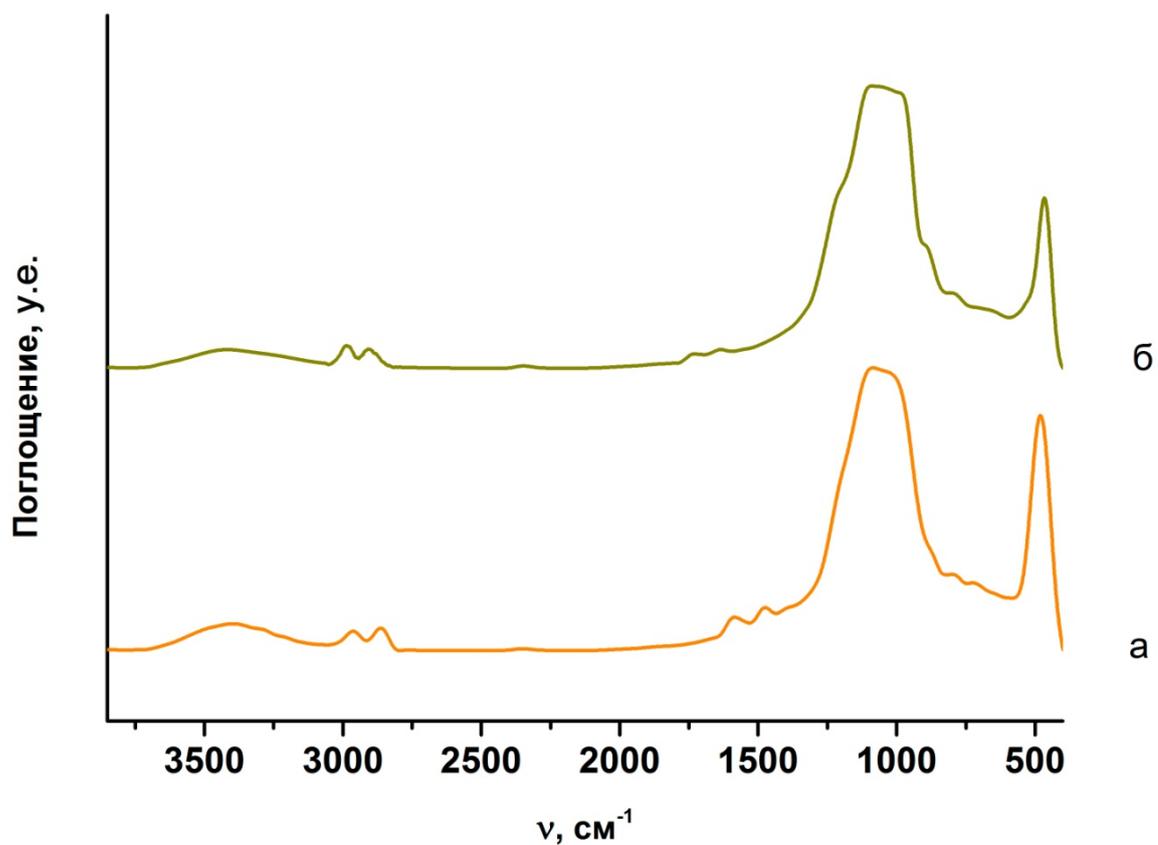


Рисунок 46 - ИК-спектры базальтовых волокон после нанесения гибридного покрытия на основе силановых аппретов и наночастиц SiO_2 : а) ABF-APS- SiO_2 , б) ABF-GPS- SiO_2 .

6.3. Механические свойства базальтовых непрерывных волокон с модифицированным химическим составом.

Статистическая оценка прочностных характеристик базальтовых волокон проводилась с помощью статистики Вейбулла. Результаты испытаний на разрыв были построены 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. σ_0 является характеристикой прочности при вероятности разрушения волокна равной 63.2 %. Параметр m - модуль Вейбулла, характеризует наклон распределения прочности. Каждая серия испытаний включала в себя 60-65 образцов волокон. Модуль Юнга рассчитывался как среднее значение результатов всех испытаний. Значения параметров Вейбулла σ_0 и m определены для каждого распределения и приведены в таблице 11.

Таблица 11 - 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

Относительно низкие значения прочности при растяжении базальтовых волокон связаны с отсутствием нанесения замасливающего агента в процессе их получения. Механические свойства базальтовых волокон, модифицированных оксидом магния, линейно возрастают с изменением химического состава. Отмечается, что добавление 15 мол. % MgO приводит к увеличению предела прочности на разрыв волокон с 1.7 ГПа до 2.9 ГПа. Значение модуля Юнга увеличивается с 54(2) до 62(2) ГПа. Иной характер изменения механических свойств наблюдается для образцов базальтовых волокон, модифицированных оксидом цинка. Добавление 5 мол. % ZnO приводит к увеличению параметра σ_0 до 3.2 ГПа и модуля Юнга до 72(2) ГПа. При увеличении содержания оксида цинка от 5 мол. % до 10 мол. % предел прочности на разрыв снижается до 2.1 ГПа. При достижении максимального содержания ZnO (образец Zn15), прочность на разрыв снижается до 1.7 ГПа. Оценка прочности на разрыв с помощью распределения Вейбулла показывает, что параметр m незначительно возрастает от 6.7 до 8.2 (BCF-Zn5). Высокие значения модуля Вейбулла указывают на высокую степень

поверхностной однородности, что приводит к разрыву волокон в узком интервале разрушающих напряжений. Кроме того, волокна имеют едва заметное «колесо» на всех распределениях Вейбулла (рисунок 47).

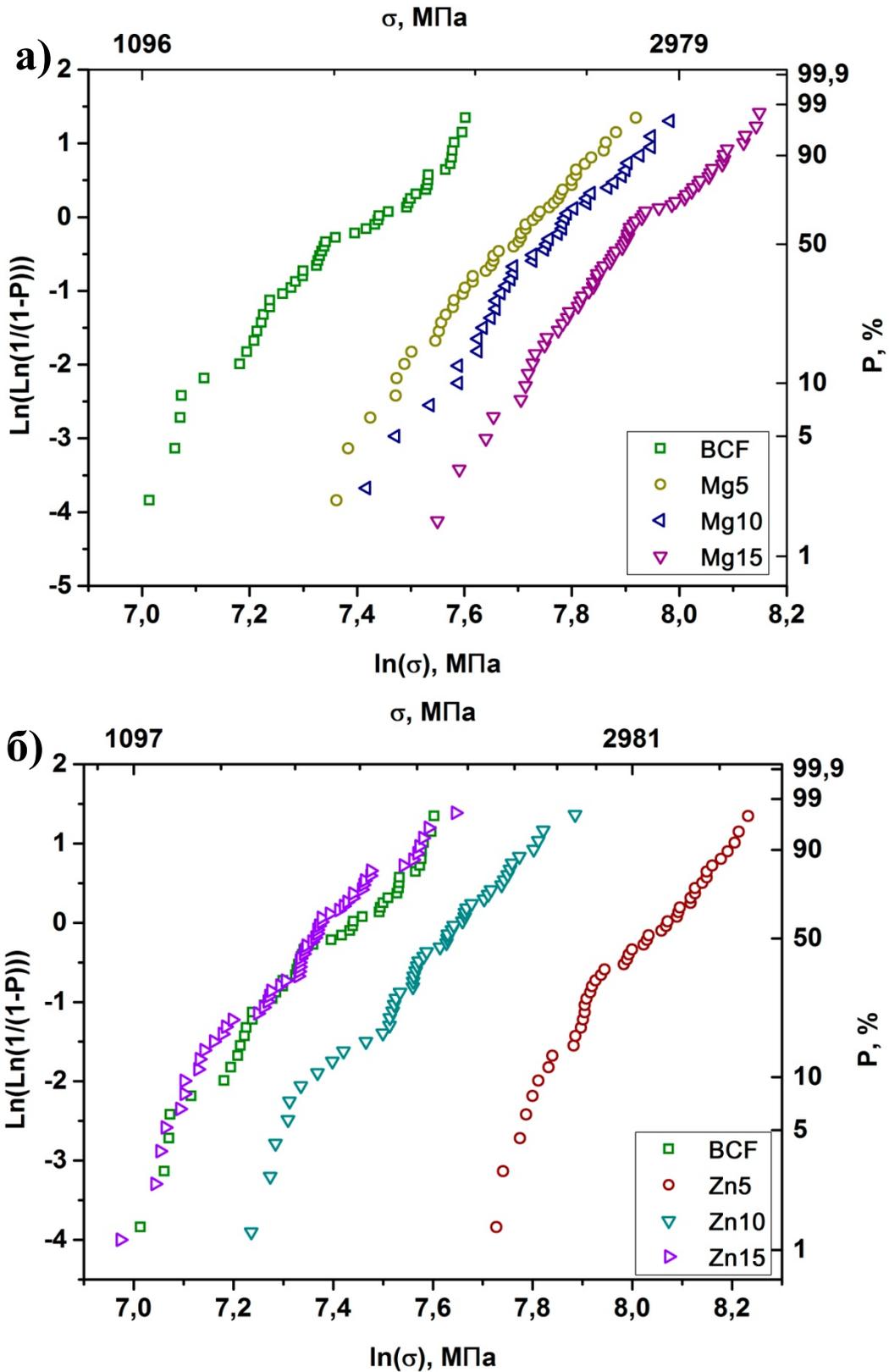


Рисунок 47 - Распределение прочности в координатах Вейбулла базальтового волокна, модифицированного оксидами а) магния и б) цинка.

6.4. Упрочнение непрерывных базальтовых волокон методом ионного обмена

Механические свойства BCF без добавок оксидов щелочных металлов изменяются незначительно после погружения в расплав нитрата калия [130]. Прочность базальтовых волокон при растяжении, содержащих 6-10 мол. % оксидов щелочных металлов, значительно увеличивается после ионного обмена. Химическая обработка в солевом расплаве при 400°C в течение 15 минут приводит к одномодальному распределению прочности базальтового волокна с хорошей линейной аппроксимацией, определяемой значением R^2 . Существенное увеличение прочности базальтовых волокон после ионообменного упрочнения наблюдается для всех образцов, за исключением образца Na14 (таблица 12). Предел прочности на разрыв волокон, содержащих 14 мол. % Na_2O , уменьшается после ионного обмена. Показано появление двух областей с различными наклонами в распределении Вейбулла после ионного обмена в течение 30 и 90 минут (рисунки 48-50). При этом наблюдается большой разброс значений прочности и заметное «колесо» на распределении Вейбулла.

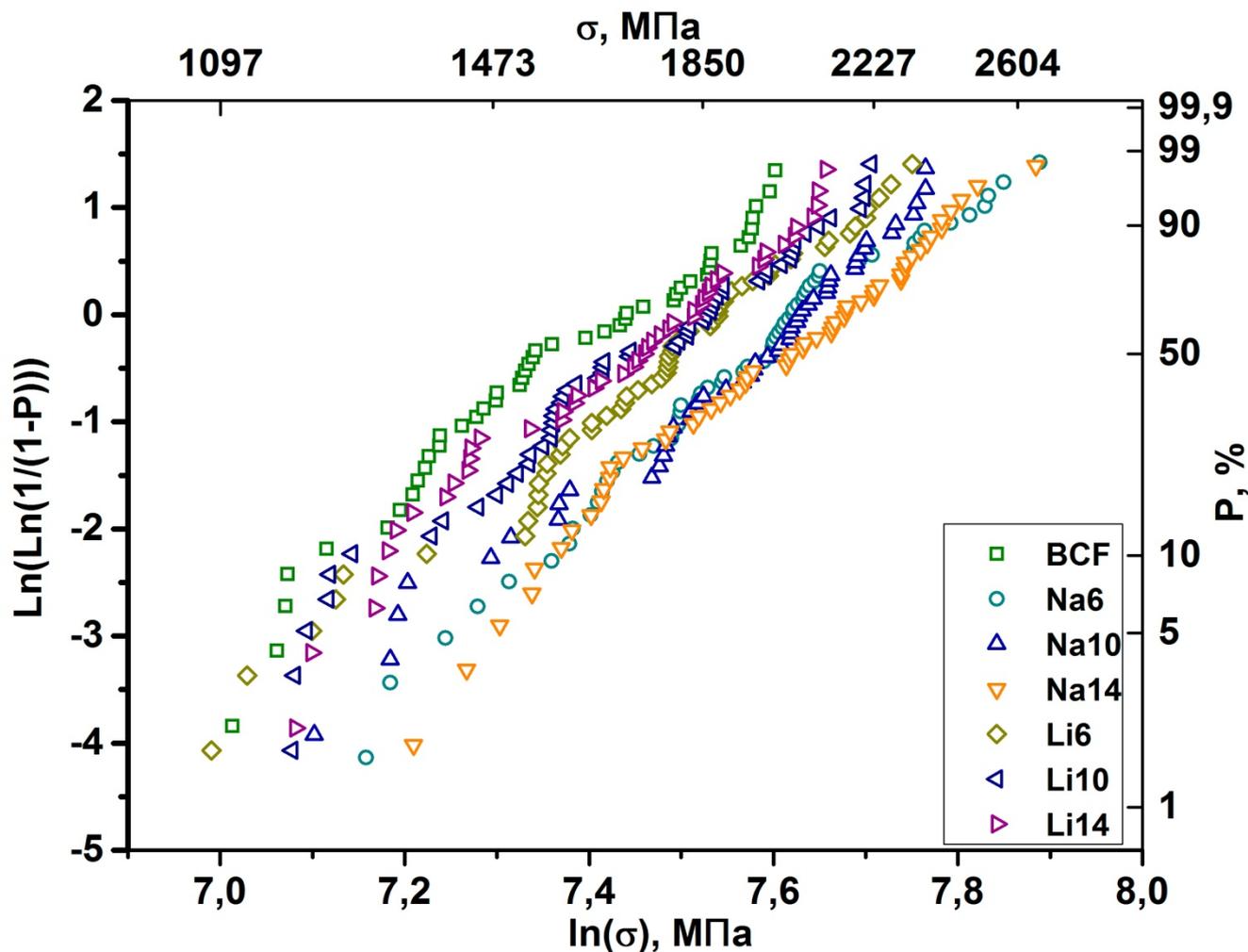


Рисунок 48 - Распределение прочности в координатах Вейбулла базальтового волокна до ионного обмена [130].

Таблица 12 - Параметры распределения Вейбулла прочности базальтовых волокон до и после ионного обмена.

Образец	Время обработки, мин	σ_0 , ГПа	m	R^2
BCF	0	1.7	7.0	0.96
	15	1.9	7.0	0.98
	30	1.9	6.9	0.95
	90	1.8	7.0	0.95
Na6	0	2.1	7.3	0.97
	15	2.4	9.0	0.99
	30	2.5	9.2	0.99
	90	2.4	9.0	0.98
Na10	0	2.1	7.2	0.98
	15	2.4	8.4	0.99
	30	2.3	8.3	0.97
	90	2.2	7.6	0.94
Na14	0	2.1	7.2	0.98
	15	1.8	6.7	0.95
	30	1.5	6.2	0.93
	90	1.3	5.9	0.90
Li6	0	1.9	6.9	0.98
	15	2.8	10.1	0.99
	30	2.6	9.6	0.98
	90	2.4	9.0	0.98
Li10	0	1.8	6.9	0.97
	15	2.4	9.5	0.99
	30	2.1	8.9	0.96
	90	2.0	8.7	0.93
Li14	0	1.8	7.2	0.97
	15	2.3	8.9	0.98
	30	2.0	8.5	0.97
	90	1.8	7.0	0.92

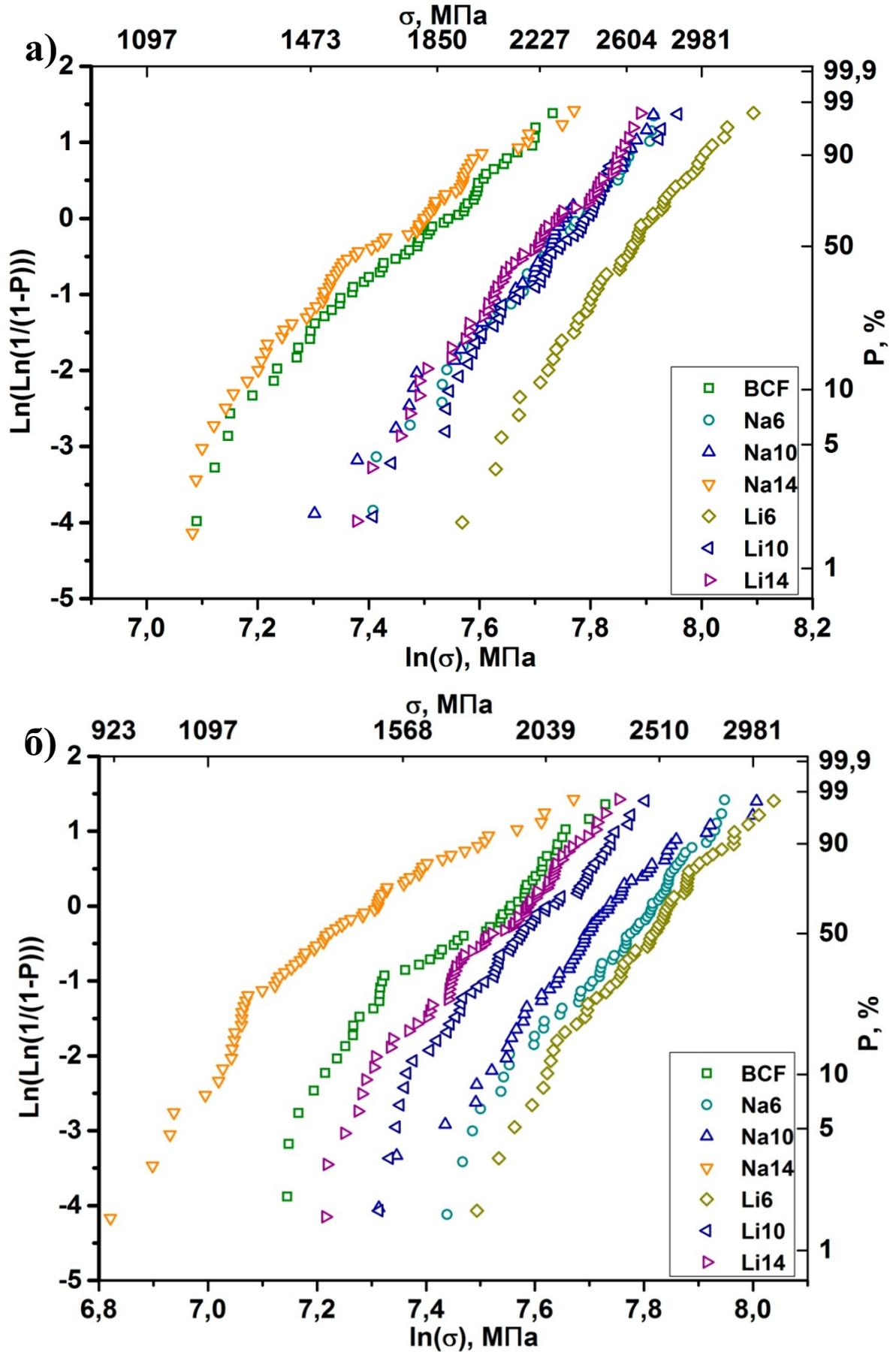


Рисунок 49 - Распределение прочности в координатах Вейбулла базальтового волокна после а) 15 и б) 30 минут ионного обмена [130].

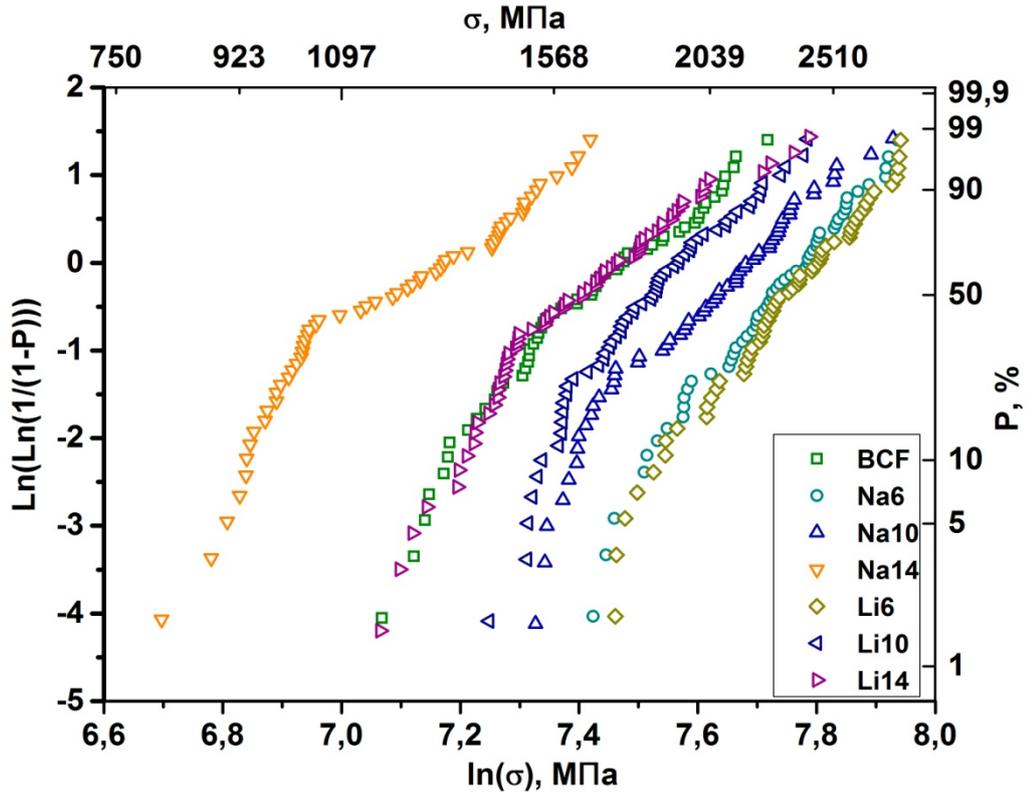


Рисунок 50 - Распределение прочности в координатах Вейбулла базальтового волокна после 90 минут ионного обмена [130].

Значения модуля Юнга увеличиваются до 67 ГПа и 57 ГПа для образцов Li6 и Na6, соответственно (рисунок 51). После ионного обмена отмечается увеличение модуля Юнга базальтовых волокон. В то же время после ионообменной модификации базальтовых волокон с добавлением оксида лития модуль упругости уменьшается.

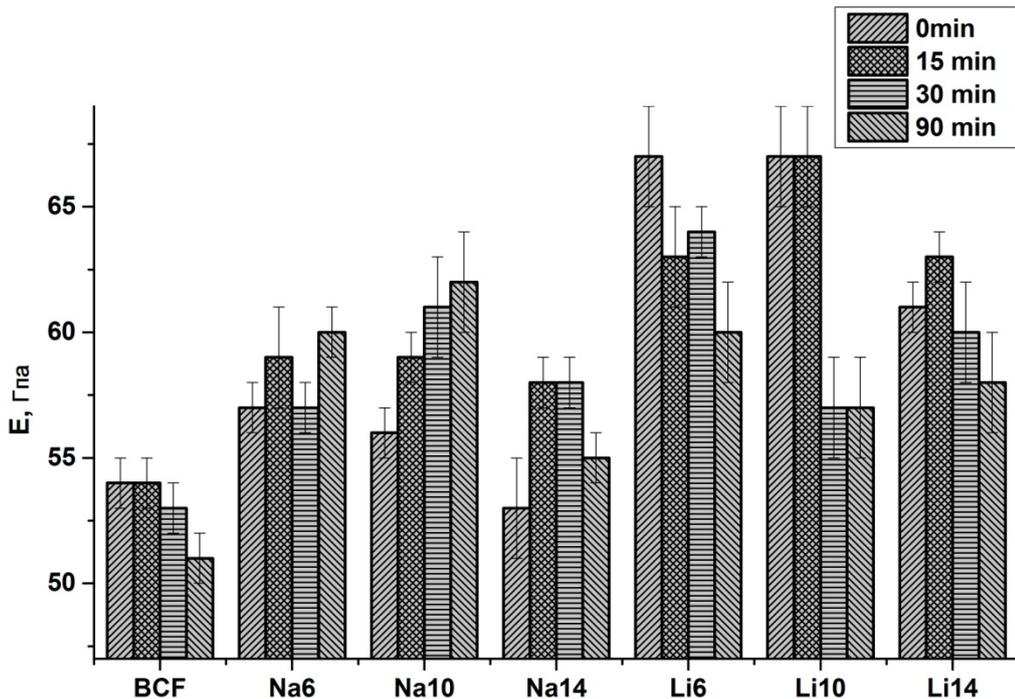


Рисунок 51 - Модуль упругости базальтовых волокон до и после ионного обмена [130].

6.5. Влияния модификации поверхности базальтовых волокон на их механические свойства

На рисунке 52 представлено распределение прочности в координатах $\ln(\ln(\frac{1}{1-P}))$ от $\ln(\sigma)$ для волокон из базальтовой ткани, обработанных коммерческим замасливателем (BF), термически обработанных при 300°C (HTBF) и обработанных в ацетоне в течение 24 часов (ABF) [137]. После термической обработки наблюдается уменьшение прочности с 3.1 до 2.5 ГПа. Ширина распределения при этом незначительно увеличивается. 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. Параметр σ_0 после экстракции в ацетоне уменьшается до 2.9 ГПа, а модуль Вейбулла до 7.1. Параметры распределения Вейбулла и значения модуля упругости представлены в таблице 13.

Таблица 13 - 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-SiO ₂ -0.1	3.5	11.1	0.99	61±2
ABF-APS-SiO ₂ -0.5	3.3	9.2	0.96	60±2
ABF-APS-SiO ₂ -1.0	3.2	8.2	0.93	61±2
ABF-GPS	3.5	9.9	0.96	60±1
ABF-GPS-SiO ₂ -0.1	3.7	12.4	0.99	61±2
ABF-GPS-SiO ₂ -0.5	3.3	10.5	0.96	61±2
ABF-GPS-SiO ₂ -1.0	3.2	8.7	0.94	61±2

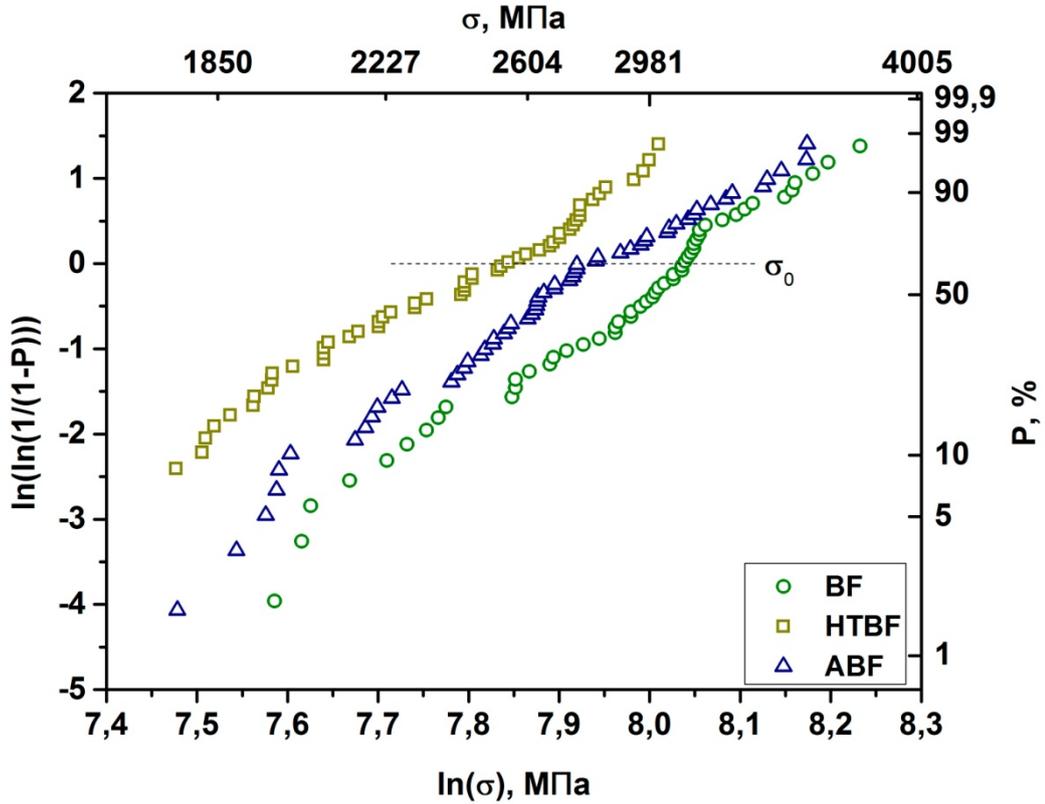


Рисунок 52 - Распределение прочности в координатах Вейбулла базальтового волокна покрытые замасливателем BF; прокаленные при 300°C HTBF и после экстракции в ацетоне ABF [137].

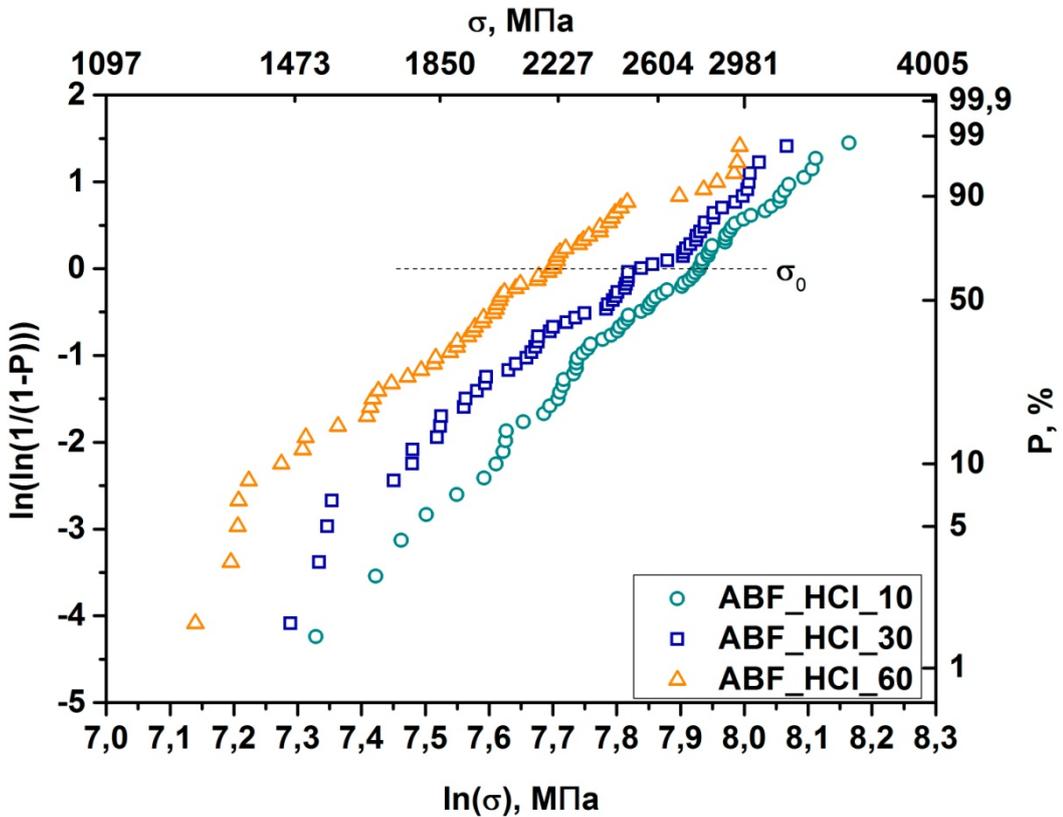


Рисунок 53 - Распределение прочности в координатах Вейбулла базальтового волокна после обработки в 10 % растворе HCl в течение 10, 30 и 60 минут [137].

После обработки в 10 % растворе HCl (рисунок 53) происходит значительное уменьшение механических характеристик базальтовых волокон. Прочность уменьшается с 2.9 до 2.2 ГПа, модуль Вейбулла с 7.1 до 5.5, модуль Юнга с 59(2) до 52(3) ГПа. Помимо этого, наблюдается появление второй моды на распределении прочности в координатах Вейбулла базальтового волокна после обработки в течение 60 минут.

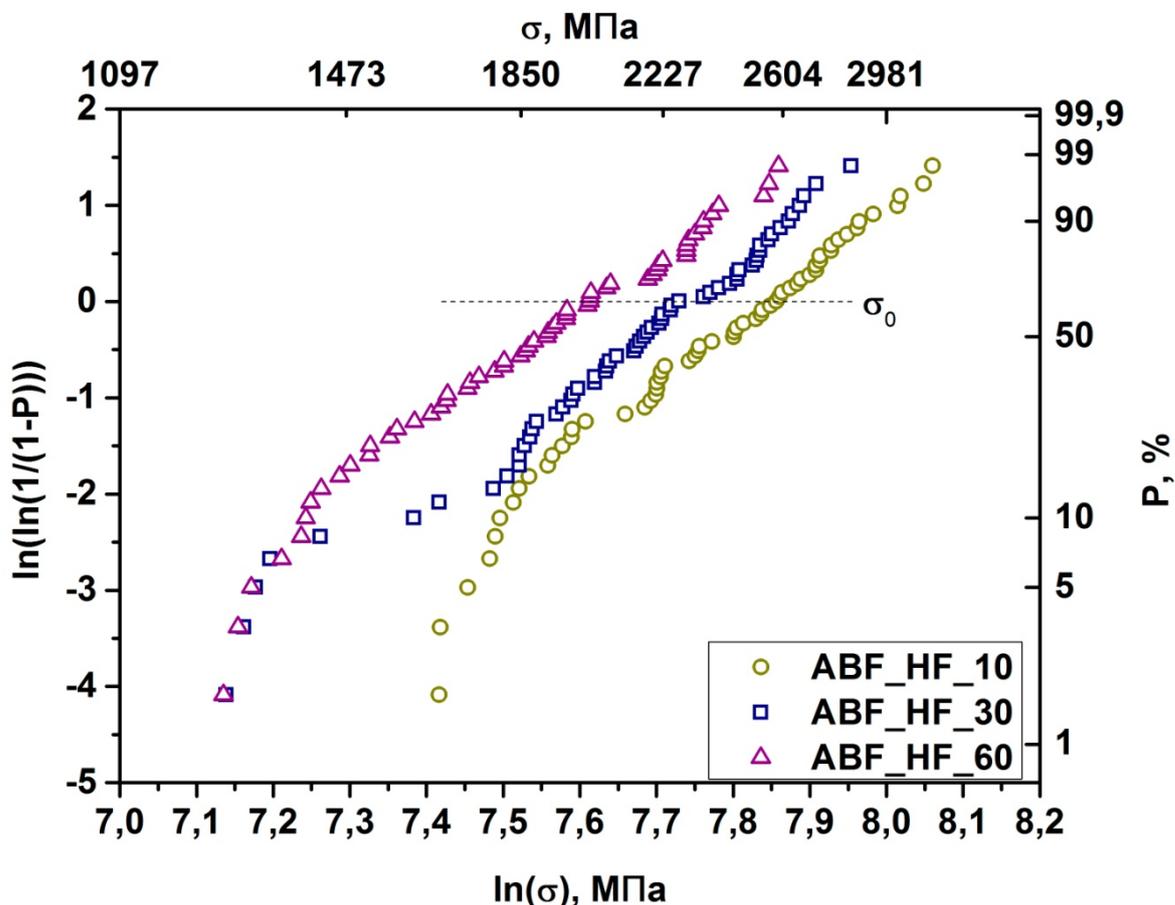


Рисунок 54 - Распределение прочности в координатах Вейбулла базальтового волокна после обработки в 0.5 М растворе HF в течение 10, 30 и 60 минут [137].

Обработка 0.5 М HF приводит к значительным изменениям механических параметров уже после 10 минут. Об этом так же свидетельствует появление второй моды на распределении Вейбулла (рисунок 54). Однако для сравнения значений m и σ_0 была использована одномодальная оценка распределения Вейбулла. Прочность базальтовых волокон уменьшается с 2.9 до 2.0 ГПа, модуль Вейбулла с 7.1 до 6.0. Модуль Юнга уменьшается с 59(2) до 54(3) ГПа.

Обработка базальтовых волокон силановыми аппретами приводит к значительному увеличению прочности и модуля Вейбулла по сравнению с волокнами после обработки в ацетоне (рисунок 55). В одинаковых координатах Вейбулла кривые распределения прочности волокон ABF расположены левее по отношению к ABF-APS и ABF-GPS. При обработке базальтовых волокон в 1 мас. % растворе APS прочность возрастает с 2.9 до 3.5 ГПа, при этом

модуль Вейбулла увеличивается до 9.3. Обработка волокон в растворе GPS приводит к увеличению прочности до 3.4 ГПа и модуля Вейбулла до 9.9. При этом распределение прочности в координатах Вейбулла для силанизированных волокон характеризуется четко выраженной одномодальностью. Модуль Юнга базальтовых волокон не изменяется после обработки в растворах силановых аппретов.

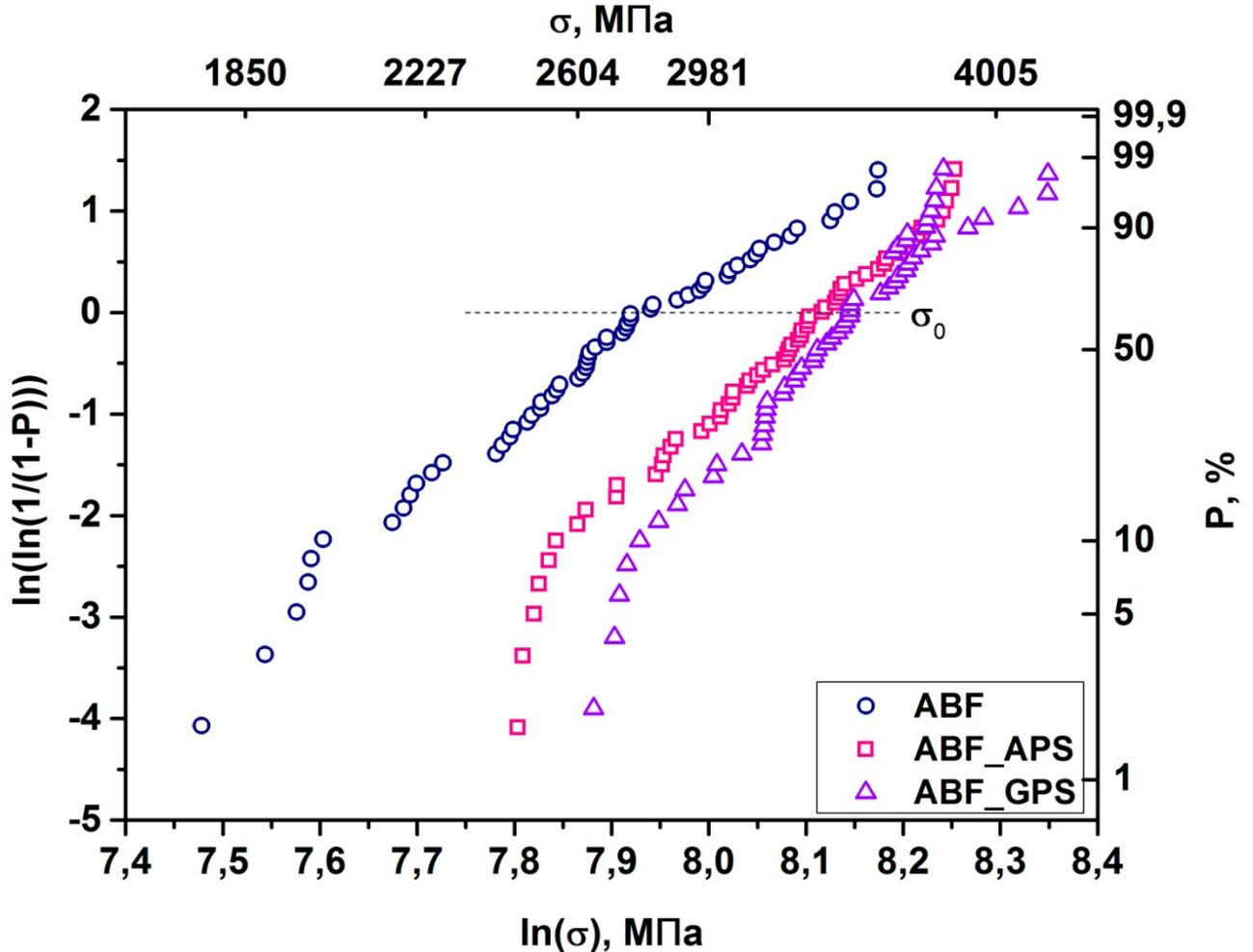


Рисунок 55 - Распределение прочности в координатах Вейбулла базальтового волокна после обработки в 1 мас. % растворе APS и GPS [137].

Нанесение гибридных покрытий с 0.1 мас. % наночастиц SiO_2 приводит к увеличению прочности базальтовых волокон до 3.5 ГПа в случае с APS и до 3.7 ГПа в случае с GPS. Модуль Вейбулла возрастает до 11.1 и 12.4, соответственно. Узкое распределение так же подтверждает равномерное нанесение наночастиц на поверхности базальтовых волокон.

Увеличение содержания наночастиц диоксида кремния приводит к уменьшению прочности до 3.2 ГПа. Ширина распределения увеличивается, что приводит к уменьшению модуля Вейбулла до 8.2 и 8.7 для покрытий на основе APS и GPS соответственно. При этом для образцов с 1 мас. % содержанием наночастиц с APS появляется вторая мода на распределении Вейбулла (рисунок 56).

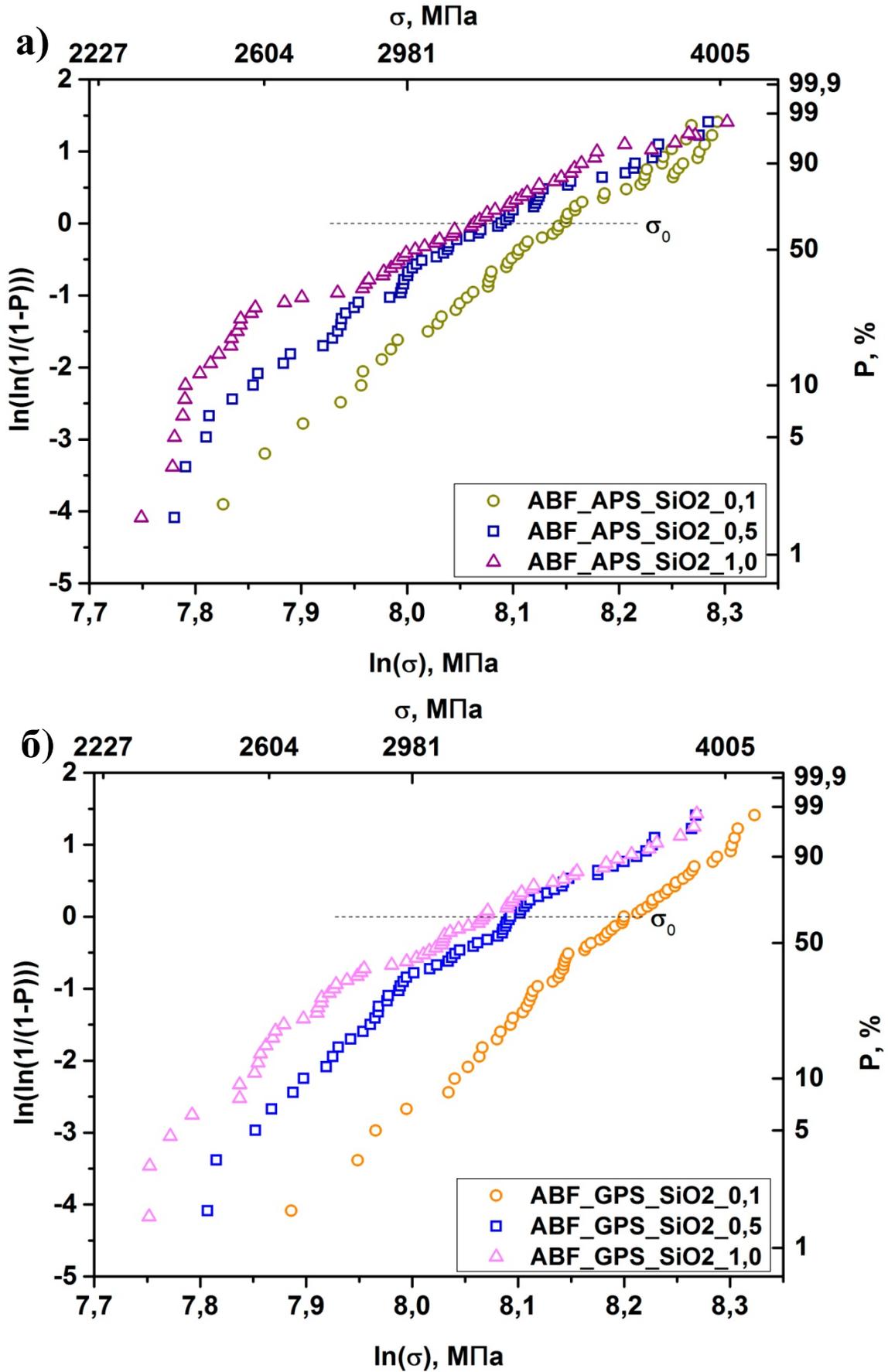


Рисунок 56 - Распределение прочности в координатах Вейбулла базальтового волокна с гибридным покрытием на основе наночастиц SiO₂ и а) APS и б) GPS [137].

ГЛАВА 7. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН

7.1. Исходные материалы

Композиционные материалы на основе модифицированной базальтовой ткани и эпоксидного связующего получали методом вакуумной инфузии. В качестве армирующего волокнистого наполнителя использовали коммерческую базальтовую ткань ТБК-100. Паспортные данные ткани приведены в таблице 14.

Таблица 14 - Паспортные данные ткани ТБК-100.

Толщина, мм	Поверхностная плотность, г/м ²	Разрывная нагрузка нити, Н	Плетение
0.19	210±25	784	полотняное

Инфузионный процесс предъявляет особые требования к связующему, важнейшими из которых являются низкая вязкость, низкий экзотермический пик и жизнеспособность. Основные характеристики смолы приведены в таблице 15.

Таблица 15 - Основные характеристики полимерного связующего Epikote 285+Epikure 287.

Эпоксидное число	Вязкость, мПа·с	Плотность, г/см ³	Жизнеспособность, ч	Экзотермический пик, °С
0.62	80-120	0.93-0.96	Более 1	80-83

Смола Epikote 285 представляет собой смесь эпихлоргидрина бисфенола А и глицидиловых эфиров пропантриола (рисунок 57). В качестве отвердителя был выбран Epikure 287, состоящий из 3.3'-диметил-4.4'-диамино-дициклогексилметана (рисунок 58). Массовое соотношение эпоксидной смолы и отвердителя 100:40.

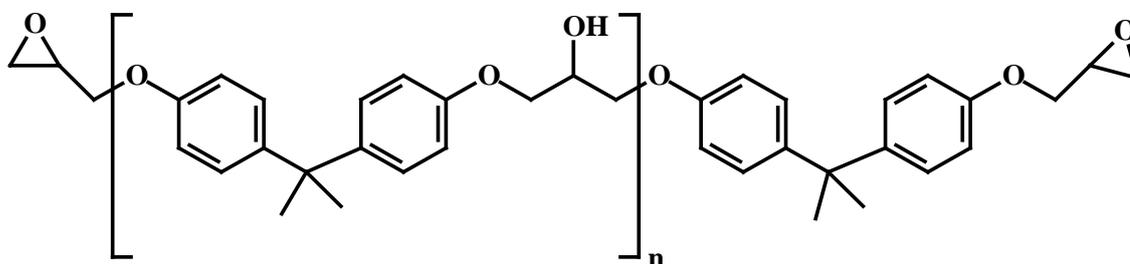


Рисунок 57 - Бисфенол-А-эпихлоргидрин.

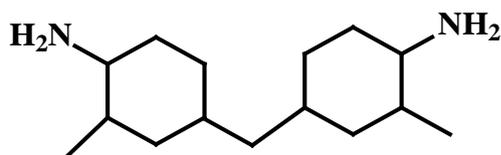


Рисунок 58 - Химическая формула отвердителя Epikure 287.

Использование вакуумной инфузии, как процесса для получения композиционных материалов обусловлено рядом причин [142]:

- получение композита с высоким содержанием армирующего материала;
- низкая пористость;
- отсутствие материалов с малым сроком жизни (препрегов);
- время подготовки и сборки вакуумного мешка неограниченно;
- отсутствие необходимости в дорогостоящих автоклавах или прессах и инъекционных системах;
- возможность изготовления больших деталей целиком без разделения на составные части.

Процесс вакуумной инфузии заключается в заполнении жидким связующим пор в предварительно отвакуумированном армирующем материале.

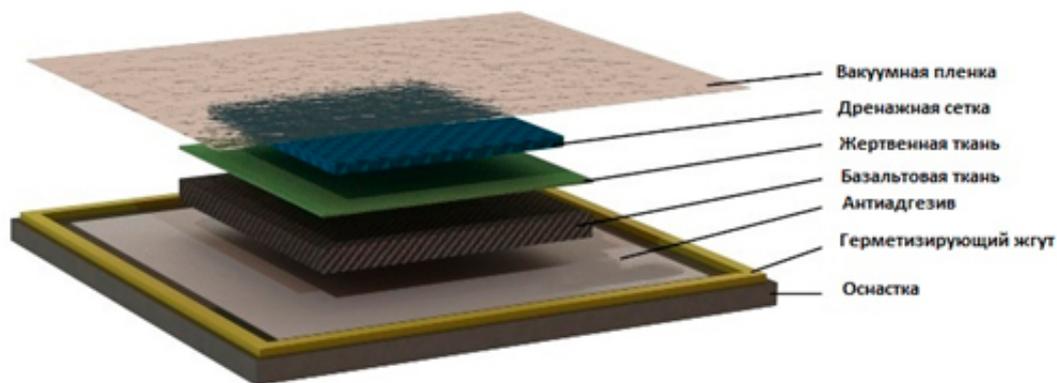


Рисунок 59 - Составные части пакета для вакуумной инфузии [142].

Для этого стеклянную пластину размером 50x70 см покрывали тонким слоем антиадгезива (за исключением краев) и по периметру укладывали герметизирующий жгут (рисунок 59). На двух сторонах пластины установили каналы для откачки воздуха и подачи смолы из силиконовой трубки. Каналы закрепляли с помощью герметизирующего жгута. На пластину со стороны канала подачи смолы помещали 16 слоев предварительно взвешенной базальтовой ткани, которую накрывали жертвенной тканью и сеткой для распределения смолы. Затем к герметизирующему жгуту по периметру пластины прикрепляли вакуумную пленку, при этом длина и ширина пленки были на 20 % больше, чем соответствующие

размеры пластины, и избыточная пленка была затрачена на формирование «ушек». К каналу откачки воздуха при помощи жесткого шланга из ПВХ прикрепляли вакуумный насос, а канал подачи смолы перекрывали зажимом. Затем вакуумный насос включали, проверяли герметичность полученного вакуумного пакета и при необходимости устраняли течи. После достижения давления внутри пакета 2-3 мм рт. ст. проводили инфузию связующего (рисунок 60).

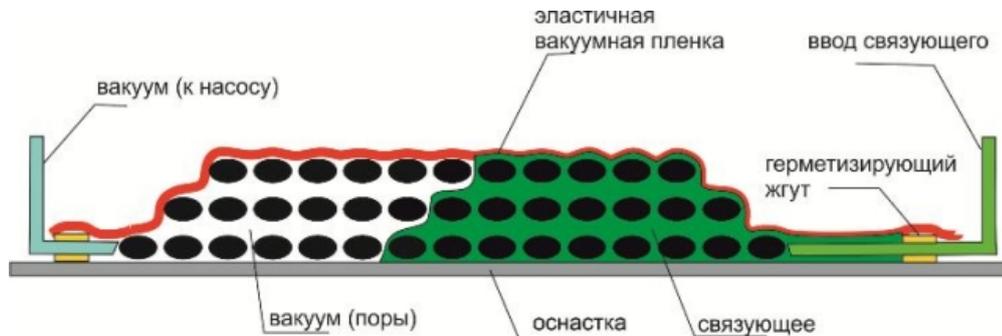


Рисунок 60 - Заполнение пустот во время инфузии связующего [142].

Отверждение проводили в течение 24 часов при комнатной температуре и затем в течение 15 часов при 80°C.

В результате были получены листы композиционных материалов с линейными размерами примерно 30x30x0.3 см. Полученные композиты взвешивали и вычисляли массовую долю связующего.

7.1.1. Определение прочности композитов при растяжении (ASTM D3039)

Для испытания механической прочности на растяжение из полученных листов композиционных материалов были вырезаны образцы 180 x 250 мм, на края которых с двух сторон были наклеены накладки. Затем образцы были разрезаны на полоски шириной 25 мм, которые использовались для испытаний на разрывной машине Instron 5982. Схема испытаний приведена на рисунке 61.

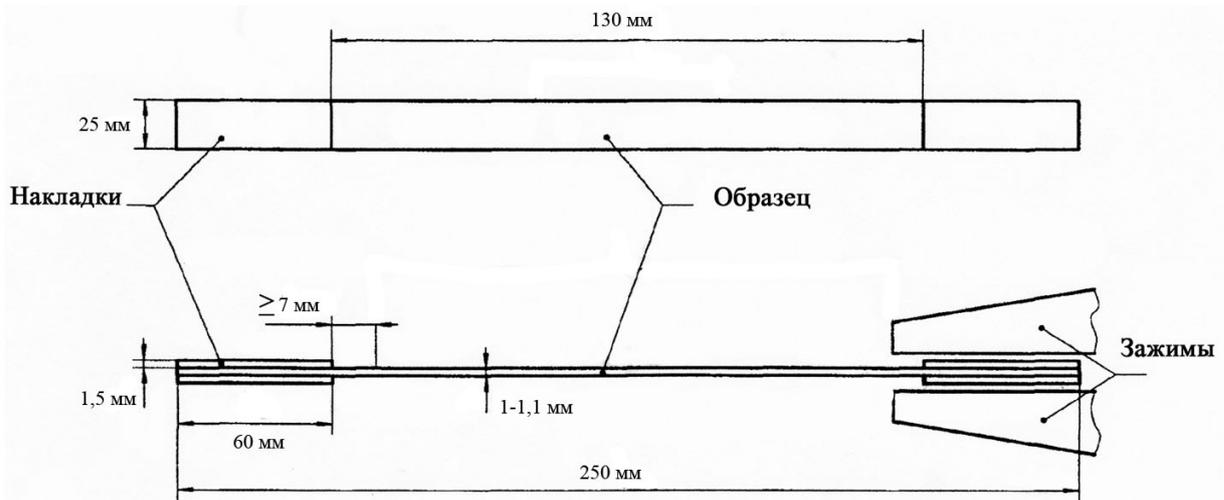


Рисунок 61 - Схема определения прочности образцов на растяжение.

Образец, имеющий форму бруска (18 x 250 x h мм), растягивали с постоянной скоростью 2 мм/мин, до некоторого удлинения при установленном экстензометре для установления модуля. Затем датчик удаляли и производили дальнейшее растяжение до разрушения.

Данные испытаний передаются на компьютер и фиксируются в виде зависимости величины нагрузки ($F(N)$) от удлинения образца (мм). По результатам испытаний рассчитывали следующие характеристики материала.

Деформация при растяжении:
$$\varepsilon_i = \frac{\delta_i}{L_g} \quad (18)$$

где ε_i - деформация в i -точке, δ_i - смещение экстензометра в i -точке, мм; L_g - откалиброванная длина экстензометра, мм.

Предел прочности на разрыв, МПа:
$$F^{tu} = \frac{P^{max}}{A} \quad (19)$$

$$\sigma_i = \frac{P_i}{A} \quad (20) \quad \text{где}$$

P^{max} - максимальная нагрузка перед разрушением, Н; σ_i - напряжение в i -точке, МПа; P_i - нагрузка в i -точке, Н; A - средняя площадь поперечного сечения, мм².

Модуль, МПа:
$$E^{chord} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \quad (21)$$

где P_1 - нагрузка в точке x_1 , Н; P_2 - нагрузка в точке x_2 , Н.

7.1.2. Определение прочности композитов при межслоевом сдвиге (ASTM D2344)

Прочность при сдвиге путем испытания на изгиб композиционного материала определяли на испытательной машине, позволяющей проводить испытание на сжатие или растяжение. С этой целью она была оборудована приспособлением для испытаний на статический изгиб, позволяющим менять расстояние между опорами от 25 мм. Края опор приспособления были закруглены радиусом $R_2 = 3.2 \pm 0.1$ мм, нагружающий нож имел радиус $R_1 = 6.0 \pm 0.1$ мм. Скорость нагружения - 0.05 мм/мин (рисунок 62).

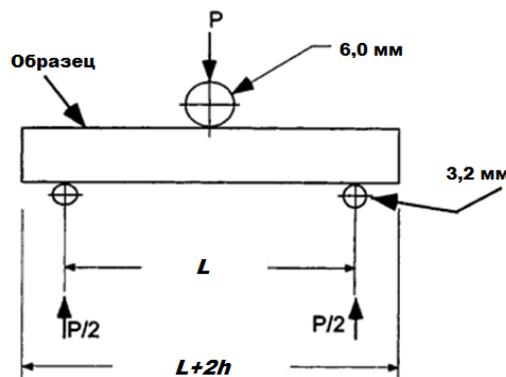


Рисунок 62 - Схема определения прочности образцов на межслоевой сдвиг.

Образец испытания представляет собой брусок прямоугольного сечения с размерами: толщина $h > 2$ мм, ширина $b = 2h$ мм, длину l определяют из уравнения $l = L + 2h$, где L - расстояние между опорами, равное $4h$ мм.

Подсчет результатов испытаний проводился по следующей методике. Прочность композиционного материала при сдвиге, характеризующаяся величиной разрушающего напряжения при межслоевом сдвиге ($\tau_{\text{межсл.}}$), вычисляли по следующей формуле:

$$\tau_{ILSS} = \frac{3P}{4bh} \frac{P_i}{A} \quad (22)$$

где P - величина разрушающей силы, Н; b - ширина образца, мм; h - высота образца, мм.

Полученные экспериментальные данные обрабатывались методами статистического анализа. За прочностные и упругие характеристики принимались средние арифметические значения из данных по пределу прочности и модулю.

7.2. Определение адгезионной прочности волокна к полимерной матрице

Для оценки сдвиговой прочности на границе волокно-матрица использовался метод фрагментации. Для этого волокно закрепляли в силиконовой форме (рисунок 63), которую затем заливали эпоксидным связующим и отверждали. После поверхность отвержденных лопаток шлифовали. Лопатки закрепляли в пневматических зажимах разрывной машины Hounsfield H5KS и растягивали (рисунок 64). Производили последовательное растяжение образцов до 1000, 1100, 1200, 1300 мм. После каждого растяжения следили за фрагментацией волокна посредством оптического микроскопа. Из микрофотографий рассчитывали диаметр волокна d , критическую длину фрагмента l_0 . Так же по микрофотографиям следили за отслаиванием волокна от матрицы в местах разрушения.

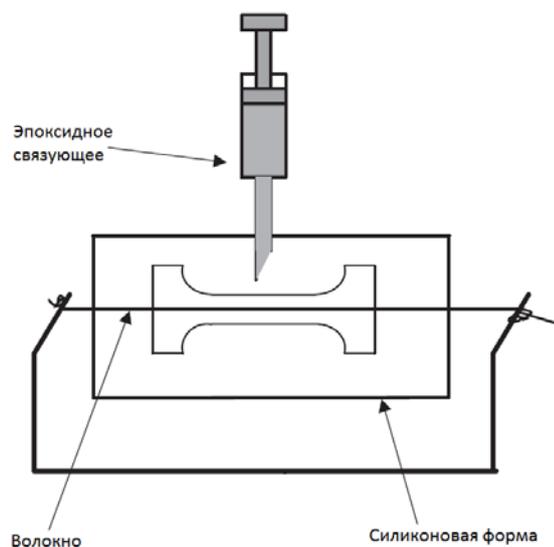


Рисунок 63 - Подготовка образца для метода фрагментации.

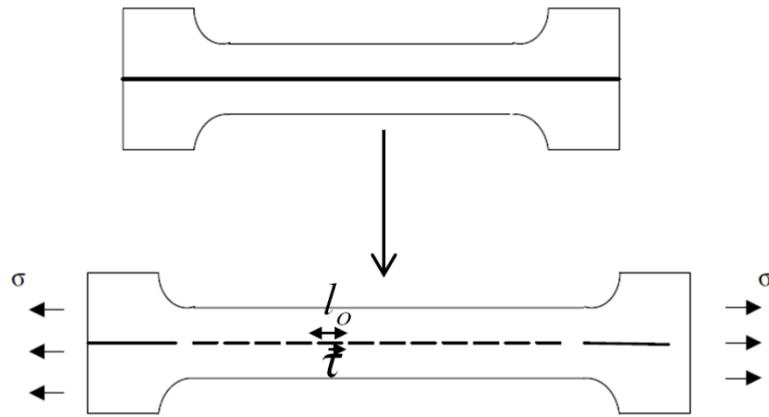


Рисунок64 - Образование фрагментов в процессе растяжения.

Сдвиговую прочность рассчитывали по следующим формулам:

$$\tau = \frac{\sigma_c d}{2 l_c} \quad (23) \quad l_c = \frac{4}{3} l_0 \quad (24) \quad \sigma_c = \sigma_0 \times \left(\frac{l_c}{l_w} \right)^{-\frac{1}{m}} \quad (25)$$

где τ (IFSS) - сдвиговая прочность, l_c - критическая длина фрагмента, l_0 - экспериментальная длина фрагмента, l_w - рабочая длина (10 мм), σ_c - предельная прочность, σ_0 - прочность по Вейбуллу, d - диаметр волокна, m - параметр Вейбулла.

ГЛАВА 8. ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ НА ГРАНИЦЕ ВОЛОКНО-МАТРИЦА И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН

8.1 Влияние модифицирования поверхности базальтовых волокон на адгезионную прочность соединения «волокно-матрица»

Для оценки прочности сцепления связующего с волокнистым наполнителем использовали поляризационно-оптический (или фрагментационный) метод [137]. Если величина критической длины волокна и зона расслоения в образце невелика, то это свидетельствует о хорошем контакте между волокном и матрицей. Значения критической длины волокон и прочность при межфазном сдвиге представлены в таблице 16. На основании микрофотографий, полученных на оптическом микроскопе в поляризованном свете, можно оценить влияние обработки поверхности на передачу напряжений от волокна к матрице.

Таблица 16 - 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

Напряжения при растяжении образцов возникают в местах разрыва или на концах отрезков волокон. Наличие подобных напряжений, расположенных на границе с матрицей, приводит к отслаиванию или когезионному механизму разрушения. После разрушения связей между волокном и матрицей нагрузка снижается, и на микрофотографиях видны участки отслоения возле места разрыва. Чем длиннее эти участки, тем слабее адгезионная прочность соединения «волокно-матрица». При когезионном механизме разрушения отслаивания не происходит.

На микрофотографиях базальтовых волокон, обработанных коммерческим замасливателем, наблюдается заметное отслоение волокна от матрицы (рисунок 64), в то время как после удаления замасливателя (рисунок 64б, в) зоны отслоения увеличиваются. Сдвиговая прочность для волокон после экстракции в ацетоне выше по сравнению с образцами после термического удаления замасливателя. Сдвиговая прочность волокон, обработанных коммерческим замасливателем - 35(3) МПа. Уменьшение значения IFSS связано с удалением промоторов адгезии, присутствующих в составе замасливателя. Образцы НТВФ и АВФ имеют приблизительно одинаковую критическую длину фрагментов (l_c/d), однако, значения IFSS различаются на 6 %. Данное различие связано с отличием механических параметров отдельных волокон.

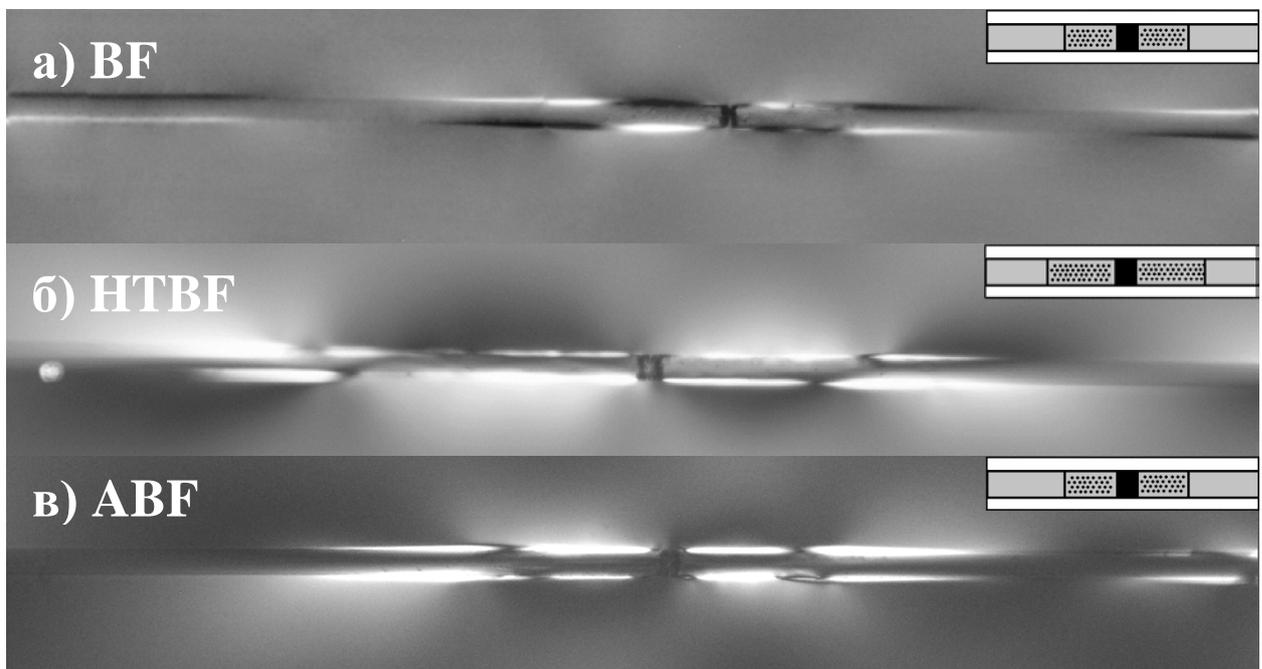


Рисунок 64 - Сравнение деформаций, происходящих в матрице, армированной базальтовыми волокнами а) обработанными коммерческим замасливателем, б) прокаленные при 300°C и в) после экстракции в ацетоне.

Для волокон, обработанных 10 % раствором HCl, наблюдается уменьшение зоны отслаивания и увеличение значений сдвиговой прочности с 30(2) до 39(4) МПа (рисунок 65).

После обработки в растворе HF в течение 30 минут сдвиговая прочность увеличивается до 36(3) МПа, однако увеличение времени обработки с 30 до 60 минут приводит к уменьшению IFSS до 31(4) МПа (рисунок 65).

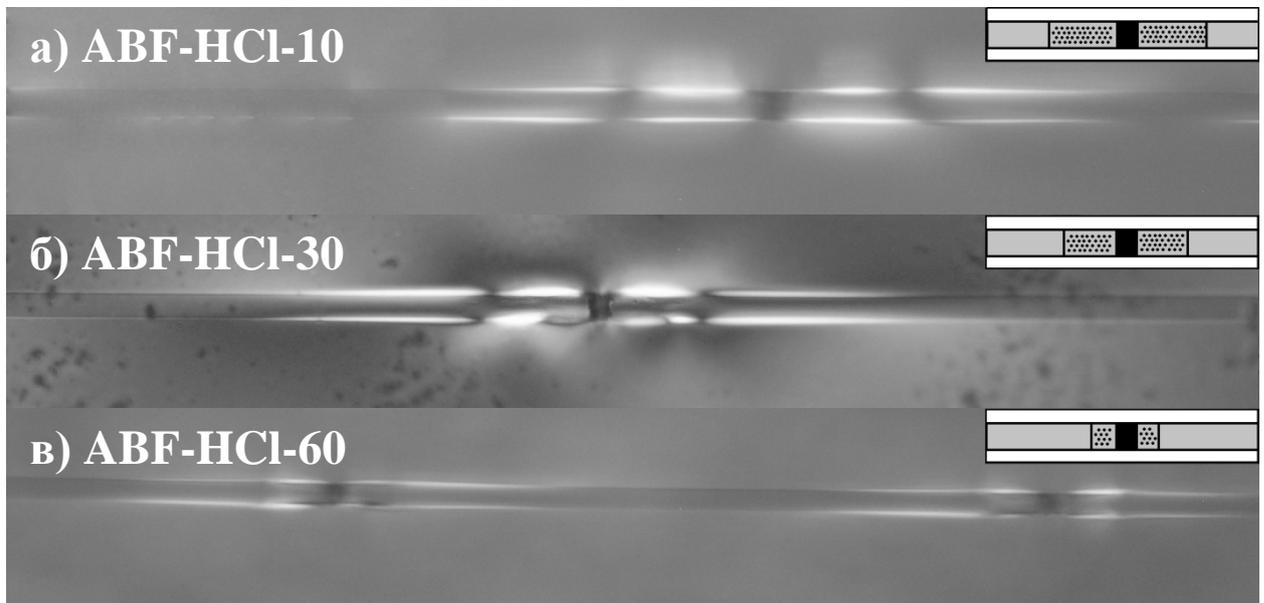


Рисунок 65 - Сравнение деформаций, происходящих в матрице, армированной базальтовыми волокнами после обработки 10 % раствором HCl в течение а) 10, б) 30, в) 60 минут.

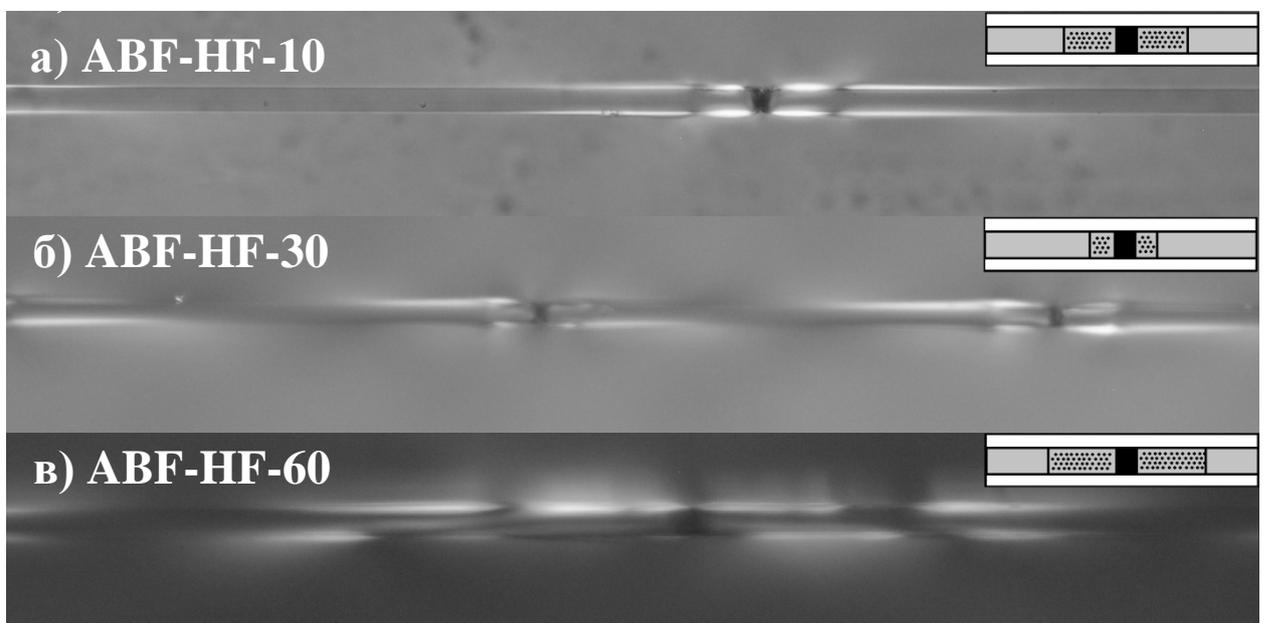


Рисунок 66 - Сравнение деформаций, происходящих в матрице, армированной базальтовыми волокнами после обработки 0.5 M раствором HF в течение а) 10, б) 30, в) 60 минут.

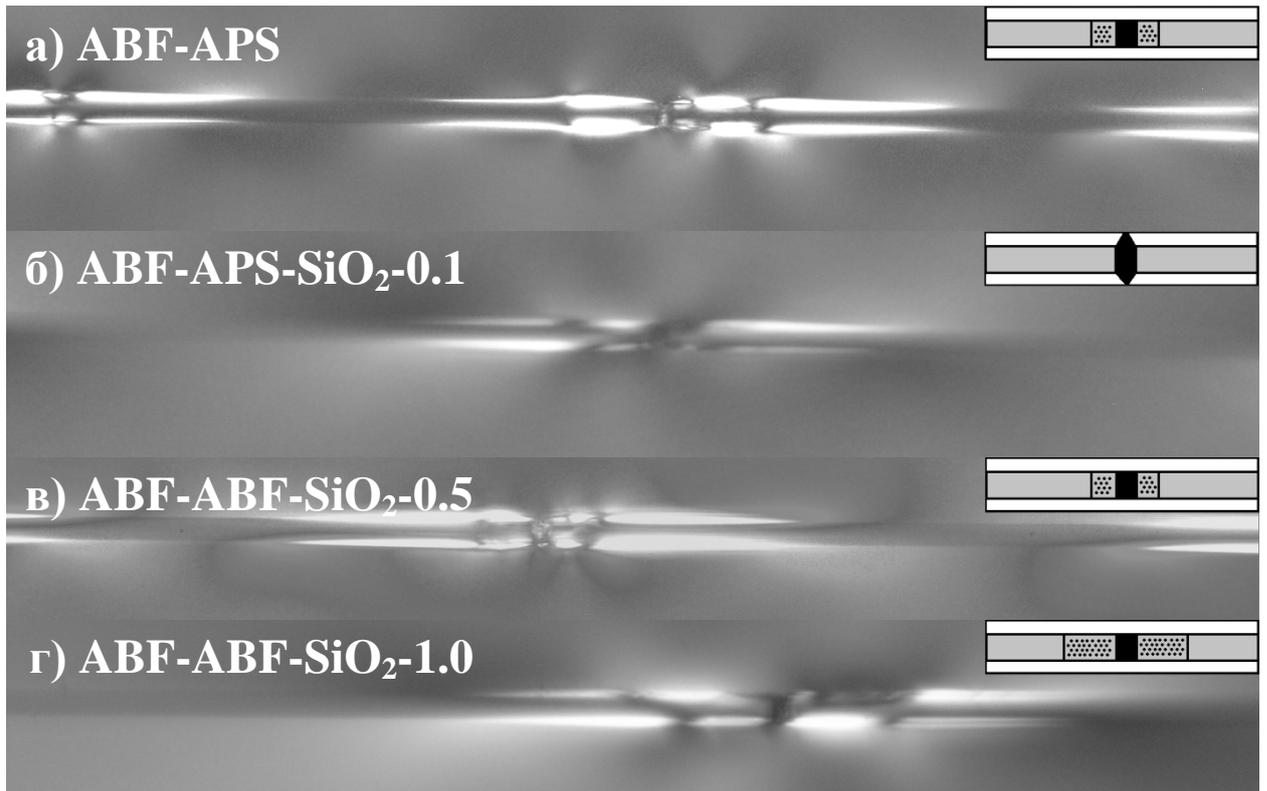


Рисунок 67 - Сравнение деформаций, происходящих в матрице, армированной базальтовыми волокнами после обработки в 1 мас. % растворе APS.

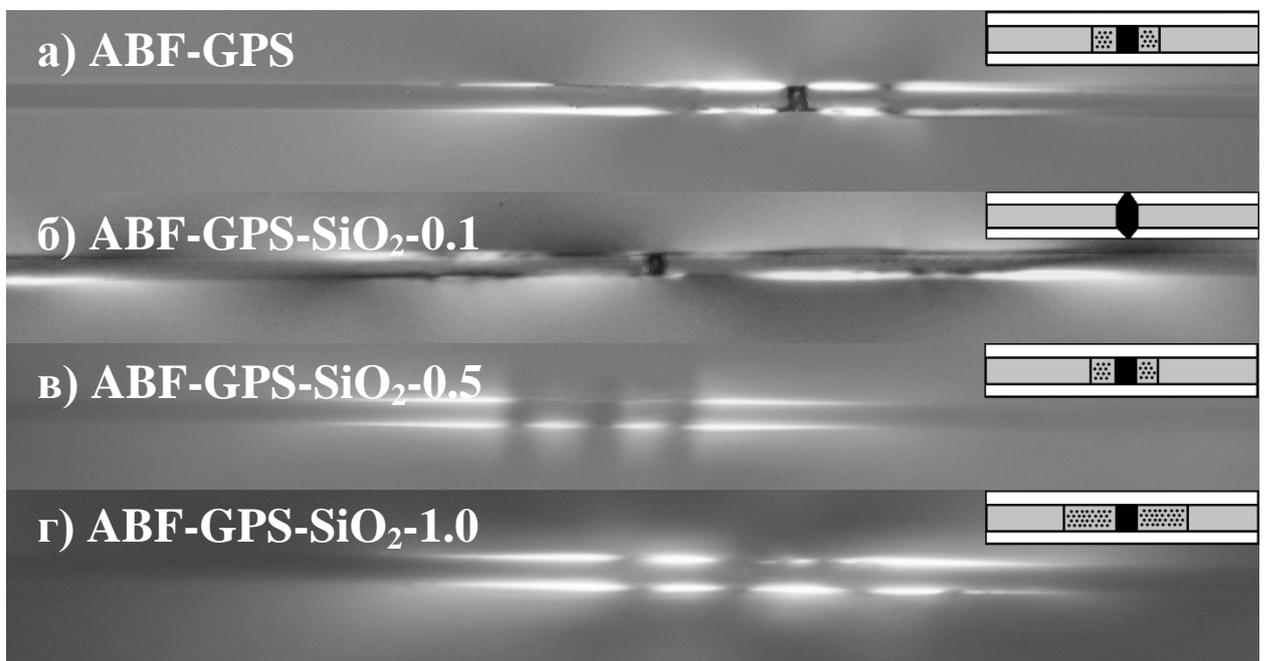


Рисунок 68 - Сравнение деформаций, происходящих в матрице, армированной базальтовыми волокнами после обработки в 1 мас. % растворе GPS.

Сдвиговая прочность для базальтовых волокон, обработанных 1 мас. % растворами APS и GPS, значительно выше, чем для ABF. На микрофотографиях видно (рисунки 67а и 68а), что обработка базальтовых волокон в растворах силановых аппретов приводит к уменьшению

зоны отслоения. Сдвиговая прочность при этом увеличивается до 42(3) МПа для ABF-APS и до 42(2) МПа для ABF-GPS.

Добавление модифицированных наночастиц SiO_2 позволяет увеличить поверхность взаимодействия между волокном и связующим. Такая тенденция наблюдается для гибридных покрытий с низким содержанием наночастиц (рисунки 67б и 68б). При использовании покрытия на основе APS с 0.1 мас. % содержанием нано- SiO_2 сдвиговая прочность увеличивается до 49(2) МПа, а в случае с покрытием на основе GPS с 0.1 мас. % содержанием нано- SiO_2 - до 54(2) МПа.

Однако при дальнейшем увеличении содержания наночастиц на микрофотографиях (рисунок 67в, г и 68в, г) наблюдается отслаивание модифицированных волокон от эпоксидной матрицы. Сдвиговая прочность при этом уменьшается до 39(3) МПа и 38(3) МПа для гибридных покрытий на основе APS и GPS, соответственно.

8.2. Влияние модифицирования поверхности базальтовых волокон на механические свойства ПКМ на их основе

Полимерные композиционные материалы на основе модифицированной базальтовой ткани подвергались испытаниям для определения основных механических характеристик, таких как, прочность при растяжении и межслоевом сдвиге [137]. Результаты экспериментов приведены на рисунках 69 и 70.

Процесс удаления коммерческого замазливателя 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 модуля Юнга изменяется в пределах погрешности измерения.

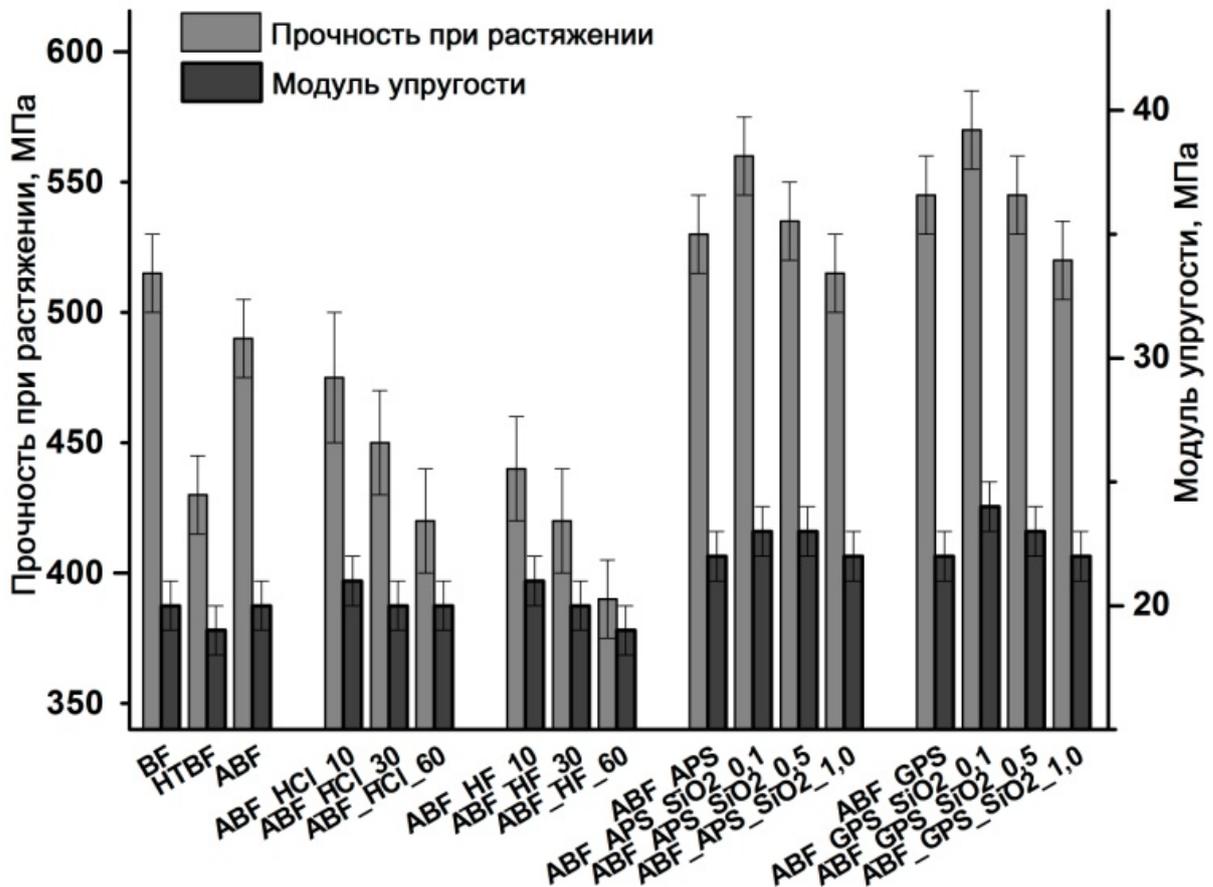


Рисунок 69 - Прочность при растяжении ПКМ, армированных базальтовыми волокнами с различной модификацией поверхности [137].

Прочность при растяжении полимерных композиционных материалов, армированных базальтовыми волокнами, после обработки в 10 % растворе HCl в течение 10, 30 и 60 уменьшается до 420(20) МПа из-за разрушения армирующего материала. Такая же тенденция наблюдается и после обработки в 0.5 М растворе HF. Прочность при растяжении уменьшается до 390(15) МПа.

Обработка базальтовых волокон растворами силановых аппретов приводит к значительному увеличению механических параметров ПКМ на их основе. Прочность при растяжении ПКМ, армированных базальтовыми волокнами, модифицированными 1 мас. % раствором APS, увеличивается до 530(15) МПа. Схожая тенденция наблюдается в случае обработки 1 мас. % раствором GPS. Прочность при растяжении увеличивается до 545(15) МПа.

Модификация поверхности базальтового волокна на основе нано-гибридного покрытия приводит к увеличению механических характеристик ПКМ. Максимальные значения механических параметров достигаются при 0.1 мас. % содержании наночастиц SiO₂. Так, при использовании покрытия на основе APS прочность при растяжении увеличивается до 560(15) МПа. В случае с GPS значения еще несколько возрастают: максимальная прочность при растяжении составляет 570(15) МПа. Однако механические параметры уменьшаются с увеличением концентрации частиц SiO₂ в диапазоне 0.5-1.0 мас. %.

Прочность при межслоевом сдвиге (ILSS) полимерных композиционных материалов, армированных базальтовым волокном, до и после модификации поверхности представлена на рисунке 70.

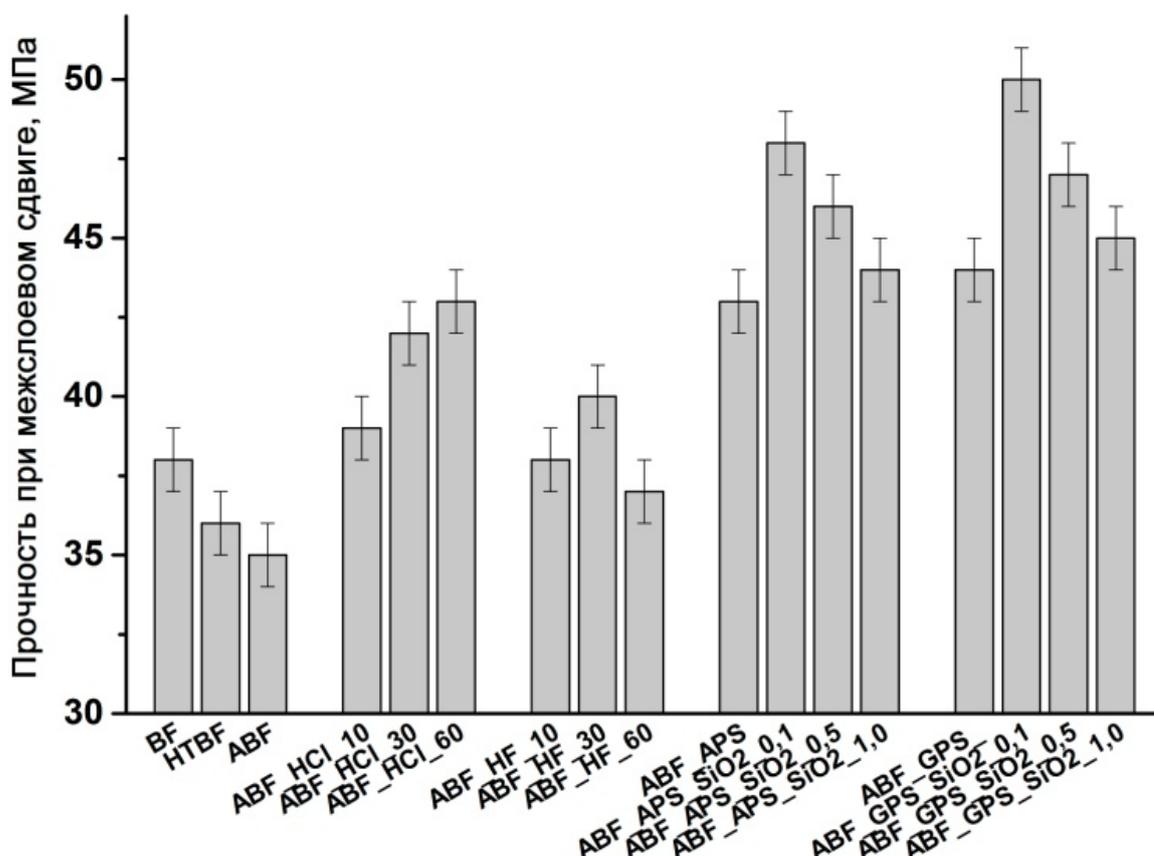


Рисунок 70 - Прочность при межслоевом сдвиге ПКМ, армированных базальтовыми волокнами с различной модификацией поверхности [137].

После удаление коммерческого замасливателя в процессе термической обработки при 300°C и после обработки в ацетоне в течение 24 часа значения прочности при межслоевом сдвиге уменьшается от 38(1) МПа до 36(1) МПа и до 35(1) МПа соответственно. Обработка базальтовых волокон в соляной и плавиковой кислотах приводит к увеличению прочности при межслоевом сдвиге до 43(2) МПа и 40(2) МПа.

Применение силановых аппретов для модификации поверхности базальтовых волокон позволяет существенно увеличить прочность при межслоевом сдвиге полимерных композиционных материалов на их основе. Это связано с увеличением степени взаимодействия на границах раздела между тремя составляющими в данной системе, то есть базальтового волокна, матрицы и кремнийорганического силана. Нанесение нано-гибридного покрытия на поверхность базальтовых волокон приводит к более значительному увеличению значений ILSS, чем после обработки силановыми аппретами. Наилучшие результаты достигаются при концентрации наночастиц SiO₂ равной 0.1 мас. %. Значения прочности при межслоевом сдвиге для образцов ABF-APS-SiO₂-0.1 и ABF-GPS-SiO₂-0.1 увеличивается примерно на 40 % и 43 %, соответственно, по сравнению с образцом ABF. Тем не менее, дальнейшее увеличение содержания нано-SiO₂ до 1.0 мас. % приводит к снижению значений ILSS, из-за агломерации наночастиц на поверхности базальтовых волокон.

Таким образом, использование гибридных покрытий для базальтовых волокон позволяет значительно увеличить механические характеристики композиционных материалов на их основе: прочность при растяжении - до 15 % и при межслоевом сдвиге - до 43 %.

ГЛАВА 9. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании представленного литературного обзора можно сделать вывод, что основными факторами, определяющими физико-механические характеристики базальтопластиков, являются: прочность и состояние поверхности базальтовых волокон; механические и физико-химические свойства полимерных связующих; адгезионная связь между армирующим волокном и полимерным связующим; ориентация волокон в матрице, т.е. их расположение в связующей среде; совместная работа базальтовых волокон и тонких полимерных пленок при нагружении базальтопластика [62].

9.1. Структура и термические свойства базальтовых 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 6. 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 [143]. Высокое содержание оксидов щелочных металлов (14 мол. %) приводит к разрушению кремнекислородного каркаса за счет разрыва Si-O-Si связей и увеличения число 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 $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$. При этом в структуре стекла происходит трансформация элементарных структурных единиц Q^3 в Q^2 , а также Q^2 единиц до Q^1 . Установлено [144], что катионы модификаторы неупорядоченно распределяются в структуре стекла и приводят к снижению степени полимеризации. Однако локализованное взаимодействие катионов модификаторов с кремнекислородным каркасом способствует образованию листовых и цепочечных структур [145]. Таким образом, прогрессивные добавки оксидов щелочных металлов способствуют деполимеризации структуры стекла и приводят к снижению плотности.

Кроме того, распределение катионов модификаторов и количество НМК в силикатной системе оказывает сильное влияние на спектроскопические свойства базальтовых стекол. Данные, полученные после разложения широкой области ИК-спектров базальтовых стекол, модифицированных Li_2O и Na_2O представлены в таблице 17. Добавление оксидов лития или натрия вызывает сдвиг составляющих высокочастотной области ИК-спектра в область низких частот, что свидетельствует об уменьшении числа структурных единиц с высокой степенью полимеризации. В противоположность деполимеризации кремнекислородного каркаса, при

добавлении оксидов щелочных металлов НМК могут переходить в МК, за счет образования тетраэдров AlO_4^{5-} [146]. В стеклах с высоким содержанием оксидов щелочных металлов, алюминий находится в основном в тетраэдрической координации, который образует алюмосиликатный каркас вместе с тетраэдрами SiO_4^{4-} . В такого рода стеклах образуются области с высокой полимеризованной структурой, состоящей из SiO_4^{4-} и AlO_4^{5-} тетраэдров с четырьмя мостиковыми связями. В результате базальтовые стекла имеют локальную микронеоднородную структуру, состоящую из высокополимеризованных алюмосиликатных групп и структурных единиц с низкой степенью полимеризации [147].

Таблица 17 - Характеристические частоты ИК-спектров.

Образец	Si-O-Si (cm^{-1})	Si-O-Al (cm^{-1})	Si-O- (cm^{-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

Результаты рентгенофазового анализа (рисунок 71) подтверждают, что добавки щелочных металлов вызывают изменение структуры стекла с образованием высокополимеризованных структур, таких как алюмосиликат лития $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ и нефелин $(\text{Na},\text{K})(\text{AlSiO}_4)\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$.

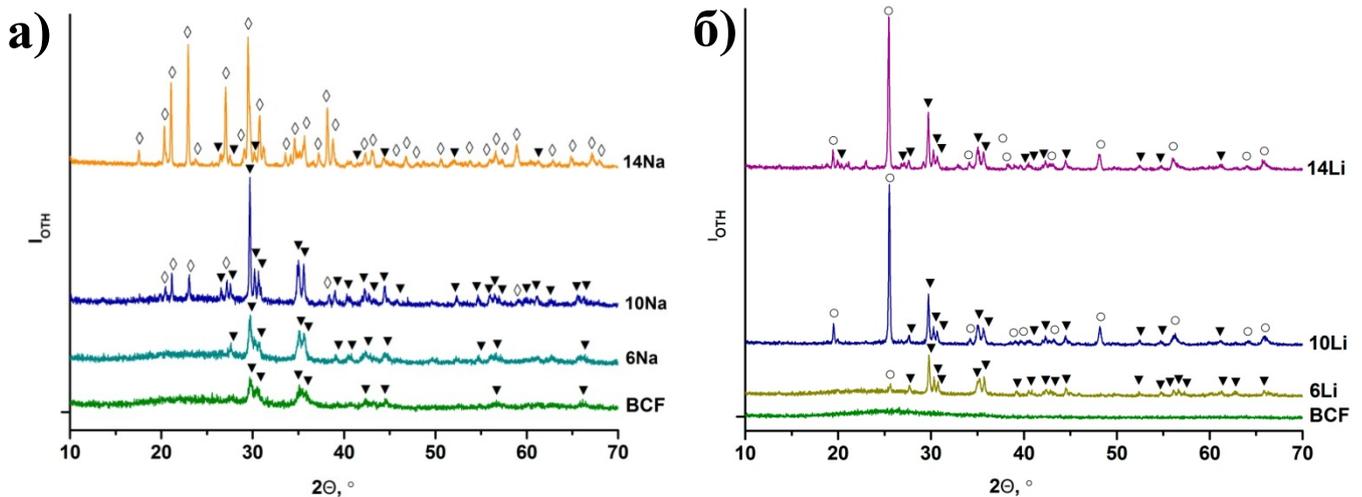


Рисунок 71 - Рентгенограммы базальтовых стекол с различным содержанием а) Na_2O , отожженных на воздухе при 800°C в течение 24 часов (\blacktriangledown - пироксен, \diamond - нефелин), б) Li_2O , отожженных на воздухе при 700°C в течение 24 часов (\blacktriangledown - пироксен, \circ - алюмосиликат лития) [130].

Характер изменений, происходящих в структуре Mg и Zn-модифицированных базальтовых стеклах и волокнах исследован методом ЯМР при вращении под магическим углом. 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) [148]. Смещение пика в сторону менее отрицательных значений, как это видно на рисунке 72, указывает на то, что увеличение содержания MgO и ZnO приводит к снижению степени полимеризации структуры стекла.

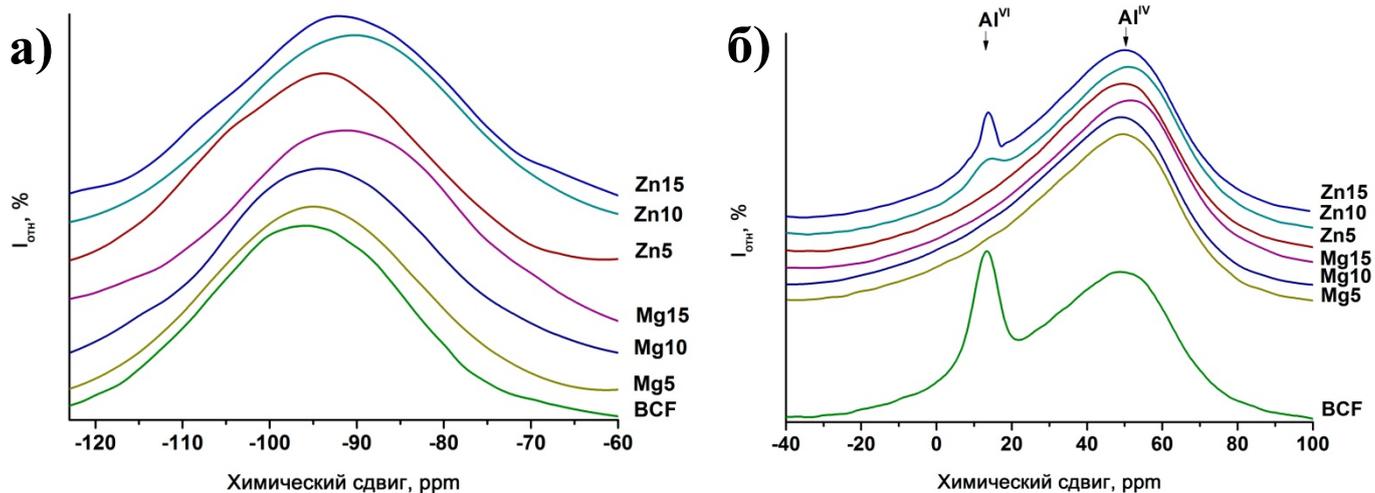


Рисунок 72 - а) ^{29}Si и б) ^{27}Al ЯМР спектры базальтовых стекол, модифицированных оксидами магния и цинка.

Уменьшение степени связности структуры базальтовых стекол с увеличением содержания MgO или ZnO согласуется с изменением положения пика в высокочастотной области ($1200\text{-}800\text{ см}^{-1}$) ИК-спектра (рисунок 73).

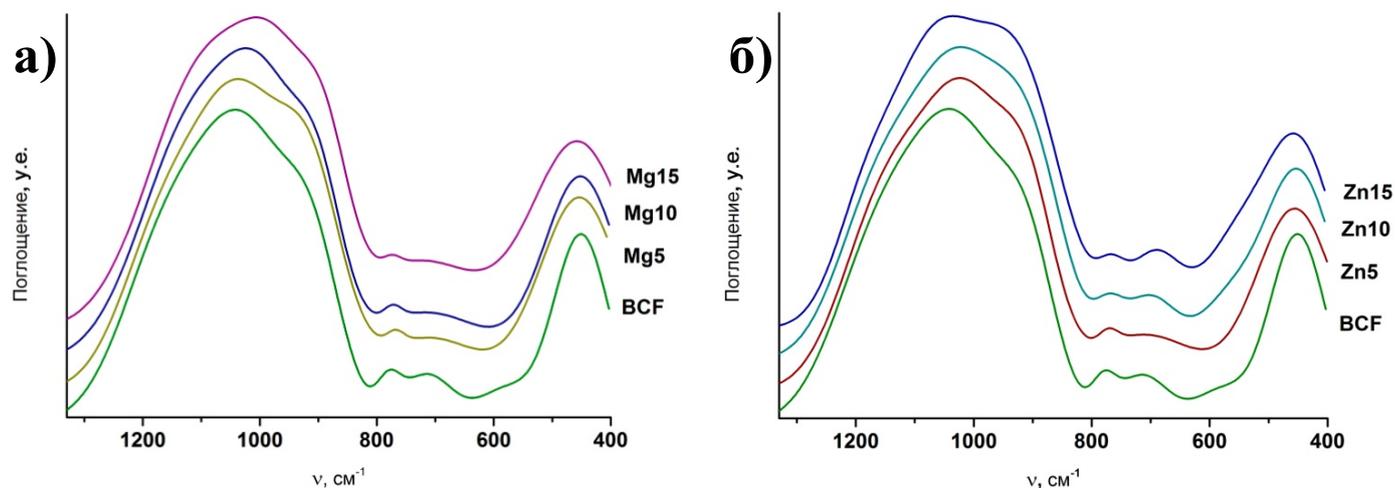


Рисунок 73 - ИК-спектры базальтовых стекол составов а) Mg5-Mg15 и б) Zn5-Zn15.

Согласно полученным данным, добавки оксидов магния и цинка приводят к разрыхлению кремнекислородного каркаса с образованием немостиковых атомов кислорода.

При этом атомы алюминия, находящиеся в октаэдрическом окружении, переходят в тетраэдрическое окружение. На ^{27}Al спектры ЯМР видно, что Al^{3+} находится в четырех- и шести-координационном состоянии, а также соотношение Al^{IV} и Al^{VI} зависит от химического состава стекла. Результаты, представленные на рисунке 72, позволяют предположить, что введение оксидов магния и цинка в структуру базальтовых стекол приводит к стабилизации заряда единиц Al^{IV} . Тетраэдрическая группа AlO_4^{5-} образуется в результате возникновения донорно-акцепторной связи алюминия с ионом кислорода, вносимым оксидом магния или цинка. При этом анионная сетка образует непрерывный трехмерный каркас [149].

Результаты ^{27}Al ЯМР и ИК-спектроскопии показывают, что в образцах с высоким содержанием ZnO (образцы Zn10 и Zn15) количество групп AlO_6^{9-} возрастает. Методом рентгенофазового анализа показано, что основным продуктом кристаллизации базальтовых стекол, модифицированных оксидом цинка, является шпинельная фаза $\text{Zn}(\text{Al},\text{Fe})\text{O}_4$. В работе [150] отмечается существование разупорядочения между Zn и $(\text{Al}^+\text{Fe}^{3+})$ в синтетических шпинелях $\text{ZnFe}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$. В данном типе шпинели алюминий занимает, предпочтительно, октаэдрическую, а цинк тетраэдрическую позицию [151]. Однако, при небольшом содержании цинка происходит превращение AlO_6^{9-} в AlO_4^{5-} . Данный факт также подтверждается ИК-спектроскопией, за счет увеличения интенсивности полосы 710 см^{-1} и появления плеча в полосе около $400\text{-}600\text{ см}^{-1}$. Данные изменения относятся к валентным колебаниям структурных единиц AlO_6^{9-} [152, 153]. При высоком содержании ZnO , катионы Zn^{2+} могут конкурировать с алюминием в позиции сеткообразователя. При этом катионы модификаторы, такие как Na^+ и K^+ не будут доступны для компенсации заряда Al^{3+} в тетраэдрической позиции. В этом случае образуются тетраэдрические единицы ZnO_4^{6-} , которые взаимодействуют с тетраэдрами SiO_4^{4-} . Тетраэдры ZnO_4^{6-} включаются в структуру стекла, при этом трехкоординационные атомы кислорода связаны с тремя тетраэдрическими единицами, один с SiO_4^{4-} и два с ZnO_4^{6-} [6].

Температура стеклования (T_g) напрямую связана с изменением химического состава базальтового стекла. Увеличение числа НМК приводит к снижению температуры стеклования и вязкости силикатных расплавов [154]. Отмечается уменьшение значений температуры стеклования базальтовых стекол при добавлении оксидов щелочных металлов (таблица 6). 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 .

Показано (таблица 6), что температура стеклования базальтовых стекол не изменяется при добавлении оксида магния. Помимо степени связности структуры стекла, температура стеклования связана как с прочностью связи кислорода с катионом сеткообразователем, а также кислорода 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 [7].

9.2. Влияние химического состава базальтовых непрерывных волокон на их механические свойства

Анализ литературных данных показал, что предел прочности на разрыв базальтовых волокон, в основном, является критерием однородности волокна. Прочность базальтовых волокон увеличивается за счет уменьшения дефектов, находящихся либо на поверхности, либо внутри волокна. Следовательно, базальтовые волокна, полученные методом ручного формования и волокна, имеют довольно низкие механические характеристики. Однако, за счет непрерывности процесса, и, как следствие, получения однородного волокна, механические характеристики улучшаются, и достигаются конечные уровни прочности.

Вязкость расплава стекла играет важную роль в процессе получения волокна. Одним из наиболее достаточных критериев для оценки пригодности базальтовой породы для получения волокон является температурный интервал выработки волокон. Оксиды щелочных металлов снижают вязкость расплава базальтовых стекол, что также приводит к снижению температуры получения волокон (рисунок 10). Снижение вязкости расплава облегчает процессы дегазации и гомогенизации в процессе варки стекла. При этом наблюдается увеличение предела прочности на разрыв базальтовых волокон (таблица 10).

Немаловажным фактором, влияющим на механические свойства базальтовых волокон, является структура стекла [7]. Зависимость механических параметров базальтовых волокон от изменения химического состава показана в данной работе. Прочность кремнекислородного каркаса и, как следствие прочность базальтовых волокон, зависит от химического состава, степени связности структуры и локального окружения катионов сеткообразователей [155]. На данный момент не существует универсального закона для установления взаимосвязи влияния химического состава на предел прочности базальтовых волокон при растяжении, так как структура стекла изменяется с составом. Катионы сильного поля, такие как Mg^{2+} , приводят к образованию прочных связей и, следовательно, упрочняют структуру стекла. Кроме того, увеличение числа катионов сеткообразователей, таких как Al^{IV} , наиболее эффективно увеличивают прочность стекла [156]. Как было показано ранее, в структуре базальтовых стекол, катионы Al^{3+} существует в двух состояниях, четырех- и шестикоординированном. Алюминий в тетраэдрическом (Al^{IV}) окружении представляет собой катион сеткообразователь, однако, Al^{VI} является катионом модификатором. Механические свойства базальтовых волокон сильно зависят от числа Al^{IV} . Отмечается увеличение механических свойств базальтовых волокон, модифицированных оксидом магния, с переходом катионов Al^{3+} из 6 (BCF) в 4 (Mg5-Mg15).

Модуль Юнга повышается с увеличением степени связности структуры стекла, при переходе от цепочечных структур в слоистые и затем в структуру трехмерного каркаса.

Модуль упругости определяется прочностью отдельных связей в стекле. Упругая деформация стекол происходит путем взаимных вращений тетраэдрических групп в структуре стекла. Катионы модификаторы взаимодействуют с отрицательно заряженными тетраэдрами и, таким образом, препятствуют их взаимным поворотам и перемещениям. В этом случае, чем больше заряд катиона, тем сильнее взаимодействие и больше модуль упругости [149]. Большинство силикатных стекол, особенно с высоким содержанием кремнезема, как известно, имеют относительно низкую плотность упаковки. В кварцевом стекле, несмотря на очень высокую прочность связей Si–O, модуль упругости является относительно низким [157]. Увеличение плотности упаковки приводит к уменьшению длины связи и искажению угла связи, что препятствует вращению тетраэдров. Таким образом, модуль Юнга возрастает с увеличением плотности упаковки. Однако нарушения в структуре стекла, вызванные увеличением числа немостиковых атомов кислорода, обычно приводят к снижению модуля упругости. Добавление ZnO приводит к увеличению значений плотности, но уменьшению модуля Юнга при высоком содержании оксида цинка. Отмечается, что при переходе от структурных единиц AlO_4^{5-} к AlO_6^{9-} происходит увеличение плотности материала. Стекла, содержащие структурные единицы AlO_6^{9-} являются более плотными, чем материалы, содержащие группы AlO_4^{5-} [158]. Предполагается, что введение оксида цинка в силикатную систему вызывает образование дополнительных 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} [149]. Это приводит к частичной или полной компенсации отрицательного эффекта, оказываемого оксидами щелочных металлов, 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.

9.3. Влияние структуры поверхности базальтовых волокон на их механические свойства

В данной работе показано значительное увеличение механических параметров базальтовых волокон в процессе ионного обмена калий-литий и калий-натрий. Волокна, полученные на основе природного базальта, как правило, содержат не достаточное количество ионов щелочных металлов для ионообменного процесса. Результаты исследования показывают, что ионообменная модификация, является эффективным способом для улучшения механических свойств базальтовых волокон, модифицированных оксидами щелочных металлов (таблица 10). В процессе ионного обмена в результате увеличения молярного объема в модифицированном поверхностном слое происходит уплотнение структуры, в тоже самое время расширение структуры поверхности сдерживается внутренними слоями объемного материала. Недостаточные изменения механических свойств базальтовых волокон без добавок оксидов щелочных металлов связаны с отсутствием числа обменивающихся ионов в поверхностном слое. Значительное увеличение прочности после ионного обмена наблюдается для образцов, содержащих 6 мол. % оксидов щелочных металлов, уже через 15 минут обработки. Однако с увеличением времени обработки происходит снижение механических характеристик базальтовых волокон. Уменьшение прочности является результатом увеличения числа поверхностных дефектов, присутствующих до обработки в солевой ванне. Известно, что разрушение стеклянных волокон обычно происходит из-за поверхностных дефектов. Присутствующие до ионного обмена поверхностные дефекты, представляют собой концентраторы напряжений вдоль волокна, которые могут увеличиваться в размере в течение длительного времени обработки и при повышенной температуре [159]. При этом в солевой ванне при температуре 400°C происходят два конкурирующих процесса, а именно упрочнение посредством ионного обмена и ослабление после термической обработки. Для оценки различий в механических свойствах базальтовых волокон до и после ионообменного упрочнения, использовалась статистика Вейбулла (таблица 10). Максимальное значение модуля Вейбулла и линейное распределение значений прочности базальтовых волокон достигается после 15 минут обработки в расплаве нитрата калия. В то время как, на распределении прочности волокон, обработанных в течение 30 и 90 минут, отмечаются две отдельные области с различными наклонами и меньшими по значению модулями Вейбулла. Для образцов базальтовых волокон с максимальным количеством оксидов щелочных металлов (образцы Li14 и Na14) наблюдается бимодальное распределение Вейбулла. При добавлении оксидов щелочных металлов снижается термическая стабильность базальтовых волокон, при этом вероятность образования новых дефектов увеличивается. В таблице 10 показано, что разница в прочности на разрыв до и после

ионного обмена уменьшается с увеличением содержания щелочных металлов. Максимальное различие между пределом прочности на разрыв волокон до и после ионного обмена наблюдается для образцов после обработки в течение 15 минут, содержащих 6 мол. % оксидов щелочных металлов. Наблюдаемая зависимость механических свойств базальтовых волокон после ионного обмена от времени обработки и химического состава связана с наличием предельного значения, после которого предел прочности при растяжении в большей степени зависит от роста ранее присутствующих поверхностных дефектов или образования новых во время термической обработки.

Изменение значений модуля Юнга после ионообменного упрочнения базальтовых волокон показаны на рисунке 51. При погружении базальтовых волокон, модифицированных оксидом лития или натрия, в расплав нитрата калия при температуре ниже T_g , ионы K^+ будут занимать позиции, освобожденные ионами Li^+ и Na^+ , и плотность упаковки будет возрастать, а вместе с тем и модуль Юнга. Однако, в процессе релаксации кремнекислородного каркаса происходит уменьшение модуля Юнга после ионного обмена [160-162]. В силикатных стеклах, содержащих оксиды щелочных металлов при температуре ниже температуры стеклования, возможно протекание двух типов релаксационных процессов, быстрый R_1 и медленный R_2 [163]. Процесс релаксации R_1 связан с локальными флуктуационными деформациями кремнекислородного каркаса, а медленный релаксационный процесс R_2 вызван подвижностью микронеоднородных областей структуры стекла (структурные комплексы, микроблоки). Радиус ионов лития меньше, чем натрия. Таким образом, в базальтовых волокнах с увеличенным содержанием оксида лития после ионообменной обработки релаксация кремнекислородного каркаса приводит к совместному движению крупных структурных единиц. Следовательно, релаксация напряжений при температуре ионообменной обработки может приводить к изгибу и искажению или даже частичному разрыву связей $Si-O-Si$, а также деформации угла связи $Si-O-Si$.

9.4. Адгезионная прочность соединения между базальтовым волокном и эпоксидной матрицей

Как было сказано выше, механические параметры полимерных композиционных материалов напрямую зависят от механических свойств армирующего волокнистого наполнителя. Формирование прочной межфазной границы между армирующим волокнистым наполнителем и полимерной матрицей позволяет получать полимерные композиционные материалы с улучшенными механическими свойствами. На поверхности базальтовых волокон присутствует большое число гидроксильных групп, которые способны реагировать с эпоксидными или гидроксильными группами полимерного связующего по следующей схеме (рисунок 74):

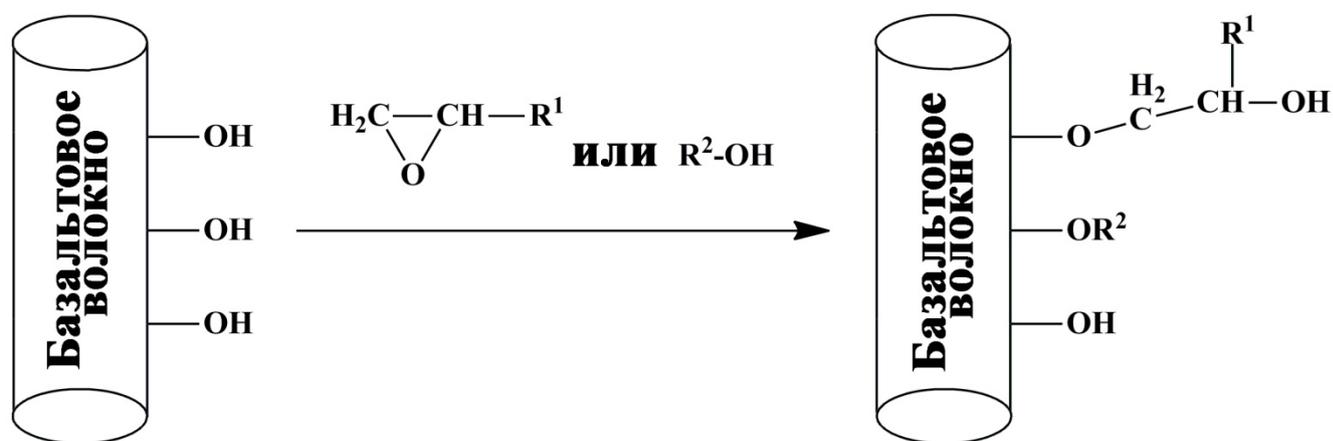


Рисунок 74 - Схема взаимодействия поверхностных гидроксильных групп с эпоксидным связующим.

С помощью ИК-спектроскопии показано, что термическая обработка при температуре 300°C приводит к удалению органического замазливателя и снижает число силанольных групп на поверхности базальтовых волокон (рисунок 40). Помимо этого, наблюдается уменьшение механических свойств базальтовых волокон и, как следствие, механических свойств полимерных композиционных материалов на их основе, чего не наблюдается после обработки базальтовой ткани в ацетоне. Ухудшение механических свойств базальтовых волокон является результатом присутствия большого количества поверхностных дефектов, которые образуются в процессе термической обработки.

Прочность связи базальтовых волокон с эпоксидной смолой в зависимости от типа модификации поверхности определена с помощью фрагментационного метода. Кроме того, исследовалась прочность базальтопластиков при межслоевом сдвиге. Прочность сцепления на межфазной границе зависит от взаимодействий (Ван-дер-Ваальсовых, водородных, ковалентных) между компонентами на граничном слое. В случае необработанных волокон адгезионная прочность «волокно-матрица» является слабой. Важно отметить, что поверхность

волокон в процессе изготовления обрабатывают замасливателем. Коммерческий замасливатель в основном состоит из нескольких компонентов, в том числе пленкообразователя и силанового аппрета, который влияет на адгезию между волокном и матрицей [101]. Термическая обработка и обработка в ацетоне приводят к частичному удалению органических компонентов замасливателя, которые связаны с поверхностью волокна [164]. Таким образом, значения сдвиговой прочности и прочности при межслоевом сдвиге уменьшаются после удаления замасливателя (таблица 16).

Обработка базальтовых волокон в кислой среде значительно изменяет химический состав поверхности и число гидроксильных групп на поверхности. Показано, что в кислой среде протекает гидролиз Si–O и Al–O связей, позволяя воде проходить через весь объем волокна и образовывать большое число силанольных групп. Присутствие поверхностно-адсорбционной воды, связанной водородными связями, подтверждается обнаруженной на ИК-спектре полосой около 1620 см^{-1} . Время обработки в растворе кислот влияет на степень взаимодействия между базальтовым волокном и ионами водорода. Отмечено, что с увеличением времени обработки большее число ионов Al^{3+} выщелачивается из кремнекислородного каркаса. Это также приводит к увеличению числа Si–OH групп на поверхности, что отражается на ИК-спектрах (рисунок 41). В результате смачивание волокон эпоксидным связующим после обработки в растворе HCl увеличивается, что приводит к увеличению значения сдвиговой прочности (таблица 16).

Механизм взаимодействия кислот с поверхностью базальтовых волокон различается. В процессе обработки соляной кислотой происходит выщелачивание катионов модификаторов из кремнекислородной матрицы и разрушение сетки за счет растворения катиона сеткообразователя Al^{3+} [42]. Схема превращения приведена на рисунке 75.

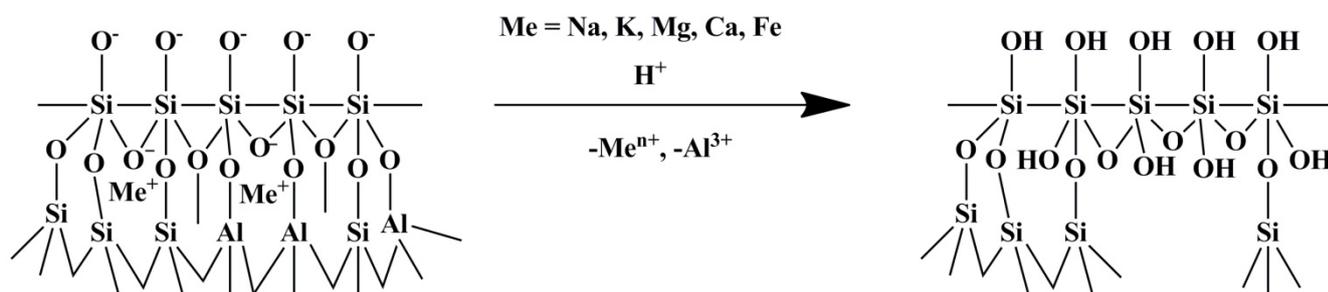


Рисунок 75 - Схема взаимодействия базальтовых волокон с 10 % раствором HCl.

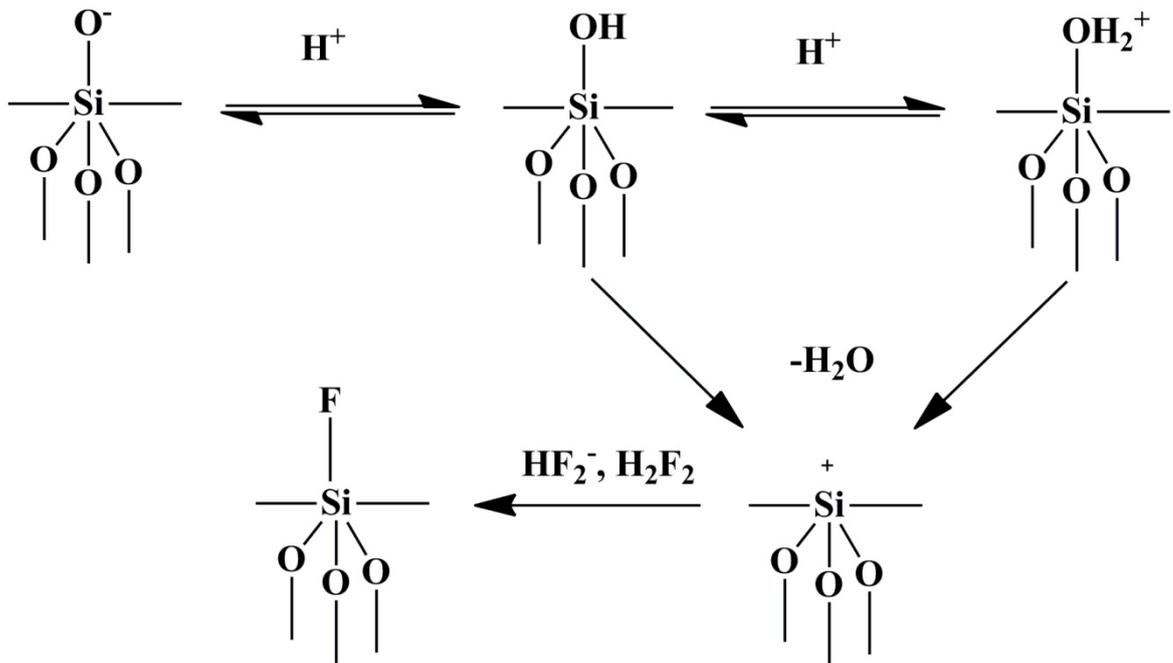
С другой стороны, взаимодействие базальтовых волокон с разбавленным раствором HF протекает по иному механизму. Анализ ИК-спектров показывает, что увеличение времени обработки приводит к растворению трехмерной сетки кремнекислородных тетраэдров (исчезает пик 1110 см^{-1} , соответствующий асимметричным колебаниям Q^4), и основной структурной единицей становится Q^0 . Разрушение связей Si–O–Si происходит с

формированием одного, двух или трех немостиковых кислорода (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 42).

Полоса в области 970 см^{-1} относится к колебаниям связей Si–F в оксифторидных тетраэдрах $[\text{SiO}_3\text{F}]$. Эта полоса наблюдалась при анализе соединений состава $\text{SiO}_2\text{--NaF}$ [165] около 935 см^{-1} и на спектрах силикатных стекол, допированных фторидами [166], около 945 см^{-1} . Стабильность этих тетраэдров объясняется формированием электронейтральных частиц $[\text{Si}_4\text{O}_7\text{F}_2]$. Каждая частица включает в себя два тетраэдра [167]. Кроме того, на рисунке 34 в-г показано, что на поверхности волокон образуются круглые хлопья.

Схема взаимодействия базальтовых волокон с разбавленной HF протекает по следующему механизму (рисунок 76):

1)



2)



Рисунок 76 - Схема взаимодействия базальтовых волокон с 0.5 М раствором HF.

Лимитирующей стадией процесса является замена Si–OH групп на Si–F [168]. Для реакции нуклеофильного замещения нуклеофил должен подходить к электрофилу с

противоположной стороны от уходящей группы (в данном случае –ОН). Группа Si–ОН связана с тремя атомами кислорода из матрицы SiO₂, и подход с этой стороны невозможен. Таким образом, на первой стадии реакции происходит устранение –ОН или H₂O с поверхности с образованием реакционноспособного промежуточного соединения. Это соединение может реагировать с двумя различными нуклеофилами H₂F₂ и HF₂[–] с образованием конечного продукта.

После формирования группы Si–F, 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–ОН на группы Si–F. За счет уменьшения число 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 катионов щелочных и щелочноземельных металлов и активации поверхности базальтовых волокон.

Обработка поверхности базальтовых волокон кислотами негативно влияет на их механические свойства, а также на прочность при растяжении ПКМ (рисунки 69 и 70). Как показано выше (рисунки 75 и 76) в ходе обработки растворами неорганических кислот (HCl и HF) происходит изменение структуры стекла за счет либо выщелачивания катионов модификаторов, таких как Ca²⁺, Na⁺, K⁺, либо разрушения кремнекислородной сетки за счет растворения сеткообразователей, таких как Si⁴⁺ и Al³⁺ [169]. Кроме того, при получении базальтовых волокон из фильеры создается градиент температуры из центра волокна к поверхности, в результате чего происходит некоторое упрочнение поверхностных слоев. Таким образом, при удалении этих наиболее прочных участков происходит значительное падение прочности волокон [170].

Формирование прочной межфазной границы между армирующим волокнистым наполнителем и полимерной матрицей приводит к улучшению механических свойств полимерных композиционных материалов. Применение силановых аппретов, таких как APS или GPS, для обработки базальтового волокна увеличивает прочность связи «волокно-матрица». Молекулы кремнийорганического силана 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. Силановые аппреты способствуют увеличению смачиваемости поверхности базальтового волокна и улучшают

механические свойства композиционных материалов. В данной работе используемые кремнийорганические силаны взаимодействуют с компонентами матрицы. Силановые аппреты изменяют морфологию полимерной матрицы, либо ослабляют ее (теория деформируемого слоя), либо упрочняют ее (теория связанного слоя) [171]. Показано, что силановые аппреты эффективно взаимодействуют с базальтовыми волокнами. Однако, с помощью ИК-спектроскопии отмечаются существенные различия во взаимодействии APS и GPS с поверхностью базальтовых волокон (рисунки 43 и 44). Характеристическая полоса, которая появляется в ИК-спектрах APS при 1570 см^{-1} относится к деформационным колебаниям аминогрупп, которые образуют водородные связи с поверхностными силанольными группами. Появление данной полосы колебаний NH_2 группы аналогично при изменении кислотности системы. Источником изменения кислотности, является анионная природа поверхности базальтовых волокон, которая приводит к образованию водородных связей $\text{SiO}^- \dots \text{H}-\text{NH}_2^+$ или циклических полиаминосилоксанов, большинство которых состоят более чем из двух единиц APS [140].

ИК-спектры базальтовых волокон, обработанных раствором GPS, указывают на формирование $-\text{C}=\text{C}-$ и $-\text{C}=\text{O}$ групп [137]. Образование данных групп происходит при гидролизе глицидокси-групп в ходе кето-енольной перегруппировки (рисунок 77а).

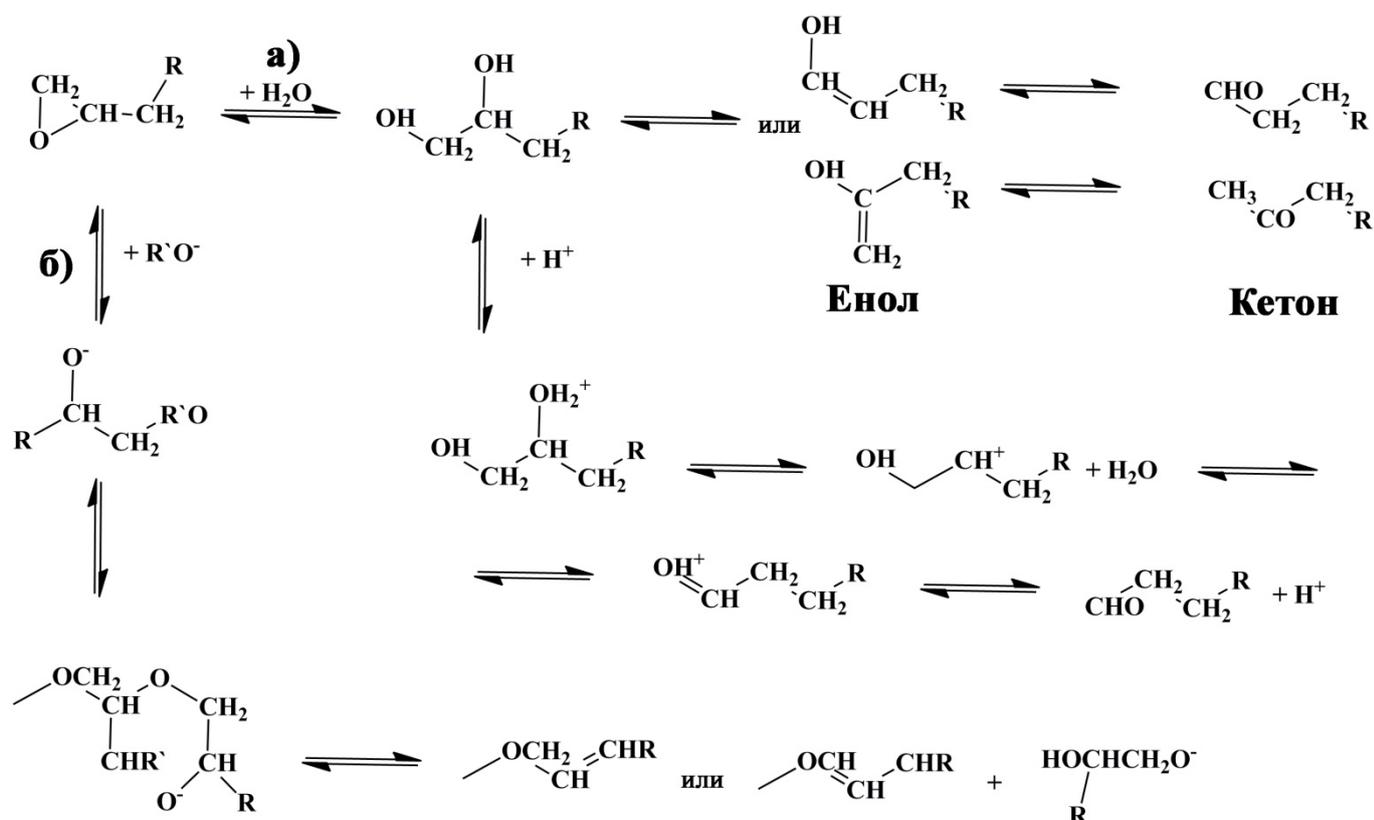


Рисунок 77 - Два одновременно протекающих процесса: а) включает в себя гидролиз эпоксидной группы в GPS, с последующей дегидратацией; б) включает в себя полимеризацию концевых эпоксидных групп [137].

Дегидратация диолов может происходить с образованием избыточного заряда на атоме углерода с последующей миграцией иона водорода. В результате получается альдегид. Образование продукта, содержащего $-C=C-$ группу, включает в себя полимеризацию эпоксидных групп, которая может быть инициирована ионом метилата. Ионы метилата возникают в результате гидролиза $-Si(OCH_3)_3$. Однако данная реакция может протекать по иному механизму. Прекращение полимеризации может привести к наблюдаемым винильным группам (рисунок 77б). Для образования данных групп необходима низкая степень полимеризации. Считается, что такие реакции возможны только в щелочных растворах, но эпоксидные группы восприимчивы как к анионной, так и к катионной полимеризации, из-за чего подобный процесс может происходить и в кислой среде [141].

Таким образом, тип функциональной группы силанов играет важную роль в процессе обработки базальтовых волокон. Изображения СЭМ (рисунки 35 и 36) показывают, что применение γ -аминопропилтриэтоксисилана приводит к образованию бóльшего количества агломератов наночастиц, в то время как глицидоксисилан эффективно модифицирует поверхность базальтовых волокон с образованием равномерно распределенных наночастиц. Функциональные группы γ -глицидоксипропилтриметоксисилана и γ -аминопропилтриэтоксисилана различаются по своей гидрофильности [172]. По сравнению с глицидоксигруппой, аминогруппа является гидрофильной. С другой стороны, как показано выше, аминогруппы легко образуют водородные связи с силанольными группами на поверхности базальтовых волокон, которые также влияют на протекание реакции между нано- SiO_2 и гидролизованным силаном. Поэтому в гибридном покрытии на основе наночастиц SiO_2 и APS происходит взаимодействие между наночастицами на поверхности базальтовых волокон и образование крупных агломератов нано- SiO_2 .

Нанесение на поверхность базальтовых волокон наногибридного покрытия на основе APS- SiO_2 и GPS- SiO_2 приводит к увеличению значений сдвиговой прочности по сравнению с необработанными и силанизированными волокнами. Максимальное увеличение сдвиговой прочности на 80 %, и прочности при межслоевом сдвиге до 43 %, по сравнению с необработанными волокнами достигается для образцов с гибридным покрытием при концентрации наночастиц равной 0.1 мас. %. Из-за включения наночастиц SiO_2 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- SiO_2 приводит к образованию крупных агломератов, как показано на изображениях СЭМ образцов базальтовых волокон с гибридным покрытием с концентрацией наночастиц 0.5 и 1.0 мас. % (рисунки 38 и 39). Агломераты наночастиц SiO_2 действуют как концентраторы напряжений, уменьшая адгезионную прочность на границе раздела «волокно-матрица». Крупные частицы плохо

связаны с поверхностью волокон и легко отрываются при приложении сдвигающего напряжения. Присутствие наночастиц в межфазной области между волокном и матрицей изменяет механизм разрушения полимерных композиционных материалов. При приложении нагрузки, образовавшаяся трещина в матрице достигает волокна, однако, изменение сцепления между матрицей и волокном способствует их скольжению относительно друг друга, которое предотвращает разрушение волокна. При этом волокна соединяют трещины матрицы и предотвращают их дальнейшее распространение [173]. Это приводит к появлению участков отслоения во время испытаний методом фрагментации (таблица 16) и, соответственно, уменьшаются значения сдвиговой прочности. Как следствие, происходит уменьшение значений прочности при межслоевом сдвиге полимерных композиционных материалов (рисунки 69 и 70).

Модификация поверхности гибридным покрытием на основе APS-SiO₂ и GPS-SiO₂ обеспечивает увеличение смачиваемости поверхности, в то же время обеспечивает достаточное разделение волокон между собой. Облегчение разделения волокон, улучшение смачиваемости поверхности базальтовых волокон, а также внедрение наночастиц в межфазную область способствуют увеличению значений сдвиговой прочности. Таким образом, высокие значения IFSS, ILSS могут быть достигнуты путем использования гибридных покрытий, содержащих наночастицы диоксида кремния, но только если распределение данных частиц на поверхности является достаточно однородным.

Помимо увеличения адгезионной прочности силановые аппрететы действуют как «залечивающие» агенты для удаления дефектов на поверхности волокон [174]. Данный процесс заключается в увеличении радиуса вершины трещины, в результате чего после обработки дефект имеет эллиптическую форму, а не острую. «Залечивание» дефектов силанами происходит по механизму, представленному на рисунке 78.

Как видно на рисунках 55 и 56, кривые распределения прочности базальтовых волокон в координатах Вейбулла имеют бимодальный характер. Разрушение обработанных волокон контролируется присутствием двух типов дефектов: А и В. Первый тип дефектов, А образуется на поверхности волокон в процессе их получения, а появление дефектов типа В связано с обработкой поверхности волокон силановыми аппрететами, либо являются внутренними дефектами на поверхности стекла, покрытого слоем отвержденного кремнейорганического силана [175], либо могут быть внутренними дефектами [176].

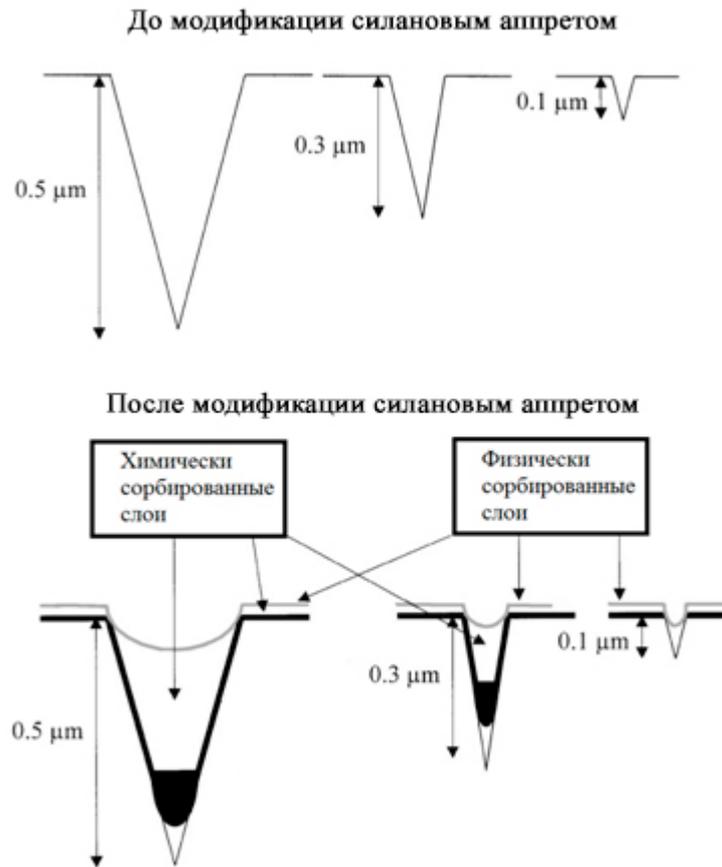


Рисунок 78 - Схематическое представление поверхностных дефектов до и после обработки силиновыми аппретами [174].

Таким образом, «залечивание» может происходить только для тех дефектов, размеры которых достаточны для взаимодействия с силиновым аппретом [176].

Тем не менее, отмечается увеличение модуля Вейбулла, σ_0 и хорошее соответствие линейной аппроксимации кривых распределения прочности в координатах Вейбулла, характеризуемое коэффициентом линейной корреляции R^2 (таблица 13) после модификации поверхности базальтовых волокон нано-гибридным покрытием. Модуль Юнга существенно не меняется, так как данный параметр является характеристикой самого материала. Он зависит от степени кристалличности и морфологии 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 [177] и, в свою очередь, затруднять распространение трещины при приложении нагрузки. Однако, агломерация наночастиц на поверхности способствует образованию областей, концентраторов напряжений, что в конечном итоге приводит к снижению прочности базальтовых волокон.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По итогам работы установлена взаимосвязь «состав-структура-свойства» в базальтовых волокнах и полимерных композиционных материалов на их основе. На основании анализа данных, полученных комплексом физико-химических методов, по исследованию структуры стекла, было установлено влияние степени полимеризации структуры базальтовых волокон на их механические свойства. Алюминий в структуре базальтовых волокон может иметь как тетраэдрическую координацию, являясь катионом сеткообразователем, так и октаэдрическую координацию по кислороду и выступать в роли катиона модификатора. Модификация химического состава базальтовых волокон оксидами щелочных металлов, магния и цинка приводит к образованию тетраэдрически координированных атомов алюминия за счет компенсации отрицательного заряда в тетраэдрических структурных единицах AlO_4^{5-} . При этом, в базальтовых стеклах образуются области с высокой полимеризованной структурой, состоящей из SiO_4^{4-} и AlO_4^{5-} тетраэдров с четырьмя мостиковыми связями. Изменение роли алюминия в структуре стекла, из катиона модификатора в катион сеткообразователь приводит к увеличению механических свойств базальтовых волокон. Однако, при высоком содержании оксида цинка, катионы Zn^{2+} могут конкурировать с алюминием в позиции сеткообразователя. Катионы модификаторы будут не доступны для компенсации заряда Al^{3+} в тетраэдрической позиции. В этом случае образуются тетраэдрические единицы ZnO_4^{6-} , которые взаимодействуют с тетраэдрами SiO_4^{4-} с образованием непрерывного трехмерного каркаса.

Важной составляющей данной работы является исследование влияния модификации химического состава базальтовых волокон на температурный интервал получения волокон. Согласно данным, полученным в ходе работы было установлено, что добавление оксидов щелочных металлов оказывает положительное влияние на технологические параметры выработки базальтовых волокон. Увеличение содержания Li_2O и Na_2O приводит к понижению нижней температуры выработки базальтовых волокон и расширению температурного интервала их получения. Уменьшение температуры нижнего предела получения волокна способствует уменьшению стоимости волокна, поскольку уменьшаются затраты на электроэнергию при его выработке. Размеры фильерной пластины и, следовательно, количество фильер на ней ограничены температурным интервалом выработки волокна, так как отклонение температуры на фильерах ниже $T_{н.п.п.в.}$ и выше $T_{в.п.п.в.}$ ведет к обрыву волокна. Увеличение температурного позволяет увеличить размеры фильерной пластины и количество фильер на ней, что приведет к пропорциональному увеличению объема выработки волокон. Помимо этого, открывается возможность применения метода ионообменного упрочнения для базальтовых волокон с модифицированным химическим составом. На основе серии экспериментов сделан вывод, что оптимальными параметрами процесса поверхностной

модификации базальтовых волокон методом ионного обмена являются: температура 400°C, время обработки - 15 минут. При этом прочность на разрыв базальтовых волокон после ионного обмена возрастает до 47 %.

В ходе исследования механических свойств композиционных материалов установлено, что прочность при растяжении полимерных композиционных материалов напрямую зависит от механических свойств армирующего волокнистого наполнителя. Адгезия прочность соединения между армирующим волокнистым наполнителем и эпоксидным связующим зависит от структуры и свойств межфазного слоя на границе раздела «волокно-матрица».

Модификация поверхности способствует улучшению механических свойств базальтовых волокон и ПКМ на их основе. Показано, что обработка базальтовых волокон в растворах неорганических кислот приводит к регенерации силанольных групп на поверхности, что способствует увеличению значений сдвиговой прочности и прочности при межслоевом сдвиге ПКМ. Однако при обработке в растворах соляной и плавиковой кислот происходит изменение морфологии поверхности и выщелачивание катионов модификаторов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ и частично катионов сеткообразователей Si^{4+} , Al^{3+} и Fe^{3+} из кремнекислородного каркаса, что негативно влияет на механические свойства базальтовых волокон и ПКМ на их основе. Напротив, применение силановых аппретов и гибридного покрытия на основе наночастиц SiO_2 является перспективными методами для улучшения механических свойств армирующих волокнистых наполнителей и адгезионной прочности соединения «волокно-матрица».

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 $^\circ\text{C}$, время обработки - 15 минут. Максимальная прочность на разрыв волокон после ионного обмена составила 2.7 ГПа для образца с 6 мол. % Li_2O .
4. Определены условия обработки базальтовых волокон растворами неорганических кислот (HCl и HF). Показано, что увеличения адгезионной прочности на границе «волоконно-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 SiO_2 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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. Lezzi P.J. Strength increase of silica glass fibers by surface stress relaxation: A New Mechanical Strengthening Method / P.J. Lezzi, Q.R. Xiao, M. Tomozawa, T.A. Blanchet, C.R. Kurkjian // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2013. – V. 379. – pp. 95–106.
4. 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.
5. Мазурин О.В. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Т. 1-6. / О.В. Мазурин, М.В. Стрельцина, Т.П. Швайко-Швайковская – Ленинград: Наука, 1973. – 435 с.
6. 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.
7. 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.
8. Wallenberger F.T. ZnO-modified high modulus glass fibers / F.T. Wallenberger, S.D. Brown, G.Y. Onoda // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1993. – V. 152. – № 2. – pp. 279–283.
9. 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.
10. 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.
11. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты / К.Е. Перепелкин – Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2009. – 380 с.
12. Van der Woude J.H.A. Composite Design and Engineering / J.H.A. Van der Woude, E.L. Lawton // *In Fiberglass and Glass Technology.* Springer US, 2010. – pp. 125–173.
13. Перепелкин К.Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности / К.Е. Перепелкин // *Химический журнал.* – 2002. – № 1. – pp. 1–18.

14. Militký J. Influence of thermal treatment on tensile failure of basalt fibers / J. Militký, V. Kovačič, J. Rubnerova // *Eng. Fract. Mech.* – 2002. – V. 69. – № 9. – pp. 1025–1033.
15. Dhand V. A short review on basalt fiber reinforced polymer composites / V. Dhand, G. Mittal, K.Y. Rhee, S.J. Park, D. Hui // *Composites, Part B.* – 2015. – V. 73. – pp. 166–180.
16. Аблесимов Н.Е. Релаксационные эффекты в неравновесных конденсированных системах. Базальты: от извержения до волокна / Н.Е. Аблесимов, А.Н Земцов – Москва: ИТиГ ДВО РАН, 2010. – 400 с.
17. Gutnikov S.I. Effect of the reduction treatment on the basalt continuous fiber crystallization properties / S.I. Gutnikov, M.S. Manylov, Y.V. Lipatov, B. I. Lazoryak, K.V. Pokholok // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2013. – V. 368. – pp. 45–50.
18. Sim J. Characteristics of basalt fiber as a strengthening material for concrete structures / J. Sim, C. Park // *Composites, Part B.* 2005. – V. 36. – № 6. – pp. 504–512.
19. Deák T. Chemical composition and mechanical properties of basalt and glass fibers: a comparison / T. Deák, T. Czigány // *Text. Res. J.* – 2009. – V. 79. – № 7. – pp. 645–651.
20. Кобеко П.П. Аморфные вещества / П.П. Кобеко – Москва, Ленинград: Изд-во АН СССР, 1952. – 435 с.
21. Tammann G. Kristallisieren und Schmelzen: ein Beitrag zur Lehre der Änderungen des Aggregatzustandes / G. Tammann – J.A. Barth, Leipzig, 1903. – 348 p.
22. Шелби Д. Структура, свойства и технология стекла / Д. Шелби – Москва: Мир, 2006. – 288 с.
23. Goldschmidt V.M. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, IX. Die Mengenverhältnisse der Elemente und Atomarten / V.M. Goldschmidt // *Skifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo. I. Mat.-naturw.* – 1937. – V. 1. – № 4. – pp. 1–148.
24. Zachariasen W.H. The atomic arrangement in glass / W.H. Zachariasen // *J. Am. Chem. Soc.* – 1932. – V. 54. – № 10. – pp. 3841–3851.
25. Lebedev A.A. On the Polymorphism and Annealing of Glass / A.A. Lebedev // *Tr. Gos. Opt. Inst.* – 1921. – V. 2. – № 10. – pp. 1–20.
26. Bergler E. Contributions to the Theory of Glass Formation and the Glassy State / E. Bergler // *J. Am. Chem. Soc.* – 1932. – V. 54. – № 12. – pp. 647–678.
27. Botvinkin O.K. Der Aufbau des Glases // *Moskau-Leningrad: Verlag der Akad. der Wiss. UdSSSR.* – 1955.
28. Muller R.L. In Kitaigorodski I.I. *Technologie des Glases* – Berlin: VEB Verlag Technik and Munich: Oldenburg Verlag, 1957.
29. Grebenstchikov J.W. In Kitaigorodski I.I. *Technologie des Glases* – Berlin: VEB Verlag Technik and Munich: Oldenburg Verlag, 1957.

30. Shelby J.E. Characterization of glass microstructure by physical property measurements / J.E. Shelby // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1982. – V. 49. – № 1-3. – pp. 287–298.
31. Griffith A.A. The phenomena of rupture and flow in solids / A.A. Griffith // *Philosophical transactions of the royal society of London. Series A, containing papers of a mathematical or physical character*. – 1921. – V. 221. – pp. 163–198.
32. Hartman D.R. High strength glass fibers / D.R. Hartman, M.E. Greenwood, D.M. Miller // *Moving Forward With 50 Years of Leadership in Advanced Materials*. – 1994. – V. 39. – pp. 521–533.
33. Otto W.H. Compaction effects in glass fibers / W.H. Otto // *J. Am. Chem. Soc.* – 1961. – V. 44. – № 2. – pp. 68–72.
34. Yue Y.Z. Determination of the fictive temperature for a hyperquenched glass / Y.Z. Yue, J.deC. Christiansen, S.L. Jensen // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – V. 357. – № 1. – pp. 20–24.
35. Wallenberger F.T. *Advanced Inorganic Fibers: Processes, Structures, Properties, Applications* / F.T. Wallenberger, J.B. MacChesney, R. Naslain, H.D. Ackler – Springer, 2000. – 346 p.
36. Cameron N.M. Relation between melt treatment and glass fiber strength / N.M. Cameron // *J. Am. Chem. Soc.* – 1966. – V. 49. – № 3. – pp. 144–148.
37. Richards C. Industry perspective of factors that affect fibre glass strength / C. Richards, H.Li // *Glass Res.* – 2002. – V. 11. – № 2. – pp. 18–20.
38. Proctor B. The effects of hydrofluoric acid etching on the strength of glasses / B. Proctor // *Phys. Chem. Glasses*. – 1962. – V. 3. – № 1. – pp. 7–27.
39. Pavelchek E.K. Fracture strength of soda-lime glass after etching / E.K. Pavelchek, R.H. Doremus // *J. Mater. Sci.* – 1974. – V. 9. – № 11. – pp. 1803–1808.
40. Das B. Acid corrosion analysis of fibre glass / B. Das, B.D. Tucker, J.C. Watson // *J. Mater. Sci.* – 1991. – V. 26. – № 24. – pp. 6606–6612.
41. Jones R.L. The kinetics of corrosion of E-glass fibres in hydrochloric acid / R.L. Jones, D. Betz // *J. Mater. Sci.* – 2004. – V. 39. – № 18. – pp. 5633–5637.
42. Jones R.L. Strength loss in E-glass fibres after exposure to hydrochloric, hydrobromic and hydriodic acids / R.L. Jones, H.D. Chandler // *J. Mater. Sci.* – 1985. – V. 20. – № 9. – pp. 3320–3324.
43. Iglesias J.G. Effect of glass fiber surface treatments on mechanical strength of epoxy based composite materials / J.G. Iglesias, J. González-Benito, A.J. Aznar, J. Bravo, J. Baselga // *J. Colloid Interface Sci.* – 2002. – V. 250. – № 1. – pp. 251–260.
44. Sever K. Effects of fiber surface treatments on mechanical properties of epoxy composites reinforced with glass fabric / K. Sever, M. Sarikanat, Y. Seki, V. Cecen, I.H. Tavman // *J. Mater. Sci.* – 2008. – V. 43. – №13. – pp. 4666–4672.

45. Витман Ф.Ф. Прочность стекла / Ф.Ф. Витман, В.А. Берштейн, В.П. Пух – Москва: Мир, 1969. – с. 7–30.
46. Ходаков Г.С. Физико-химические процессы полирования оптического стекла / Г.С. Ходаков, Н.Л. Кудрявцева – Москва: Машиностроение, 1985. – 220 с.
47. Рудой Б.Л. Новые физико-химические способы упрочнения стекла / Б.Л. Рудой, Е.В. Глиндзич – Москва, 1967. – 40 с.
48. Krohn D.A. Strengthening of glass fibers: I, cladding / D.A. Krohn, A.R. Cooper // J. Am. Ceram. Soc. – 1969. – V. 52. – №12. – pp. 661–664.
49. Gordon R. Thermal tempering of glass // in Elasticity and Strength in Glasses: Glass: Science and Technology, 2012. – pp. 145–213.
50. Nordberg M.E. Strengthening by ion exchange / M.E. Nordberg, E.L. Mochel, H.M. Garfinkel, J.S. Olcott // J. Am. Ceram. Soc. – 1964. – V. 47. – № 5. – pp. 215–219.
51. Кокотов Ю. А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю. А. Кокотов, В.А. Пасечник – Ленинград: Химия, 1970. – 336 с.
52. Buurgraaf A.J. The strengthening of glass by ion exchange. Part 2. Stress formation and stress relaxation after ion exchange in alkali aluminosilicate glasses in connection with structural changes in glass / A.J. Buurgraaf // Phys. Chem. Glasses. – 1966. – V. 7. – № 5. – pp. 169–172.
53. Karlsson S. The technology of chemical glass strengthening—a review / S. Karlsson, B. Jonson, C. Stålhandske // Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A – 2010. – V. 51. – № 2. – pp. 41–54.
54. Bacon J.F. High modulus, high temperature glass fibers / J.F. Bacon // Appl. Polym. Symp. – 1973. – V. 21. – pp. 179–200.
55. Kostikov V.I. Fibre science and technology / V.I. Kostikov – Springer Science & Business Media, 1995. – 694 p.
56. Inaba S. Young's modulus and compositional parameters of oxide glasses / S. Inaba, S. Fujino, K. Morinaga // J. Am. Ceram. Soc. – 1999. – V. 82. – № 12. – pp. 3501–3507.
57. Gardiner G. The making of glass fiber / G. Gardiner // Composites Technology. – 2009. V. 15. – № 2. – pp. 30–35.
58. Lewis A. High-strength, high-modulus glass fibers / A. Lewis, D.L. Robbins // J. Polym. Sci. Pol. Sym. – 1967. – V. 19. – № 1. – pp. 117–150.
59. Osafune H. Oxynitride glass, method of preparing the same and glass fiber / H. Osafune, S. Kitamura, T. Kawasaki // пат. 5576253 США. – 1996.
60. Андреевская Г.Д. Высокопрочные ориентированные стеклопластики / Г.Д. Андреевская – Москва: Наука, 1966. – 370 с.

61. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе / А.Ф. Николаев – Ленинград: Химия, 1964. – 779 с.
62. Lopresto V. Mechanical characterisation of basalt fibre reinforced plastic / V. Lopresto, C. Leone, I. De Iorio // *Compos. Part B–Eng.* – 2011. – V. 42. – № 4. – pp. 717–723.
63. Liu Q. Investigation of basalt fiber composite mechanical properties for applications in transportation / Q. Liu, M.T. Shaw, R.S. Parnas, A.M. McDonnell // *Polym. Compos.* – 2006. – V. 27. – № 1. – pp. 41–48.
64. Wei B. Degradation of basalt fibre and glass fibre/epoxy resin composites in seawater / B. Wei, H. Cao, S. Song // *Corros. Sci.* – 2011. – V. 53. – № 1. – pp. 426–431.
65. Mingchao W. Chemical durability and mechanical properties of alkali-proof basalt fiber and its reinforced epoxy composites / W. Mingchao, Z. Zuoguang, L. Yubin, M. Li, Z. Sun // *J. Reinf. Plast. Compos.* – 2008. – V. 27. – № 4. – pp. 393–407.
66. Chen W. Basalt fiber–epoxy laminates with functionalized multi-walled carbon nanotubes / W. Chen, H. Shen, M.L. Auad, C. Huang, S. Nutt // *Compos. Part A–Appl. S.* – 2009. – V. 40. – № 8. – pp. 1082–1089.
67. Kim M.T. Effects of silane-modified carbon nanotubes on flexural and fracture behaviors of carbon nanotube-modified epoxy/basalt composites / M.T. Kim, K.Y. Rhee, S.J. Park, D. Hui // *Compos. Part B–Eng.* – 2012. – V. 43. – № 5. – pp. 2298–2302.
68. Czigany T. Fracture and failure behavior of basalt fiber mat-reinforced vinyl ester/epoxy hybrid resins as a function of resin composition and fiber surface treatment / T. Czigany, K. Pölöskei, J. Karger-Kocsis // *J. Mater. Sci.* – 2005. – V. 40. – № 21. – pp. 5609–5618.
69. Colombo C. Static and fatigue characterisation of new basalt fibre reinforced composites / C. Colombo, L. Vergani, M. Burman // *Compos. Struct.* – 2012. – V. 94. – № 3. – pp. 1165–1174.
70. Carmisciano S. Basalt woven fiber reinforced vinyl ester composites: Flexural and electrical properties / S. Carmisciano, I.M. De Rosa, F. Sarasini, A. Tamburrano, M. Valente // *Mater. Des.* – 2011. – V. 32. – № 1. – pp. 337–342.
71. De Rosa I.M. Post-impact mechanical characterisation of glass and basalt woven fabric laminates / I.M. De Rosa, F. Marra, G. Pulci, C. Santulli, F. Sarasini, J. Tirillò, M. Valente // *Appl. Compos. Mater.* – 2012. – V. 19. – № 3-4. – pp. 475–490.
72. Yusriah L. The properties of vinyl ester composites reinforced with different types of woven fabrics and hollow phenolic microspheres / L. Yusriah, M. Mariatti, A.A. Bakar // *J. Reinf. Plast. Compos.* – 2010. – V. 29. – № 20. – pp. 3066–3073.
73. De Vergara U.L. Impact behaviour of basalt fibre reinforced furan composites cured under microwave and thermal conditions / U.L. de Vergara, M. Sarrionandia, K. Gondra, J. Aurrekoetxea // *Compos. Part B–Eng.* – 2014. – V. 66. – pp. 156–161.

74. Макаров В.Г. Промышленные термопласты / В.Г. Макаров, В.Б. Коптенармусов – Москва: Химия, 2003. – 208 с.
75. Белозеров Б.П. Свойства, технология переработки и применение пластических масс и композиционных материалов / Б.П. Белозеров, В.В. Гузеев, К.Е. Перепелкин – Томск: Изд-во НТЛ, 2004. – 221 с.
76. Botev M. Mechanical properties and viscoelastic behavior of basalt fiber-reinforced polypropylene / M. Botev, H. Betchev, D. Bikiaris, C. Panayiotou // J. Appl. Polym. Sci. – 1999. – V. 74. – № 3. – pp. 523–531.
77. Szabo J.S. Static fracture and failure behavior of aligned discontinuous mineral fiber reinforced polypropylene composites / J.S. Szabo, T. Czigány // Polym. Test. – 2003. – V. 22. – № 6. – pp. 711–719.
78. Matkó S. Use of reactive surfactants in basalt fiber reinforced polypropylene composites / S. Matkó, P. Anna, G. Marosi, A. Szep, S. Keszei, T. Czigány, K. Pölöskei // Macromol. Symp. – 2003. – V. 202. – № 1. – pp. 255–268.
79. Eslami-Farsani R. Influence of thermal conditions on the tensile properties of basalt fiber reinforced polypropylene–clay nanocomposites / R. Eslami-Farsani, S.M.R. Khalili, Z. Hedayatnasab, N. Soleimani // Mater. Des. – 2014. – V. 53. – pp. 540–549.
80. Bashtannik P.I. The effect of adhesion interaction on the mechanical properties of thermoplastic basalt plastics / P.I. Bashtannik, A.I. Kabak, Y.Y. Yakovchuk // Mech. Compos. Mater. – 2003. – V. 39. – № 1. – pp. 85–88.
81. Akinci A. Mechanical and morphological properties of basalt filled polymer matrix composites / A. Akinci // Arch. Comput. Mater. Sci. Surf. Eng. – 2009. – V. 35. – № 1. – pp. 29–32.
82. Akinci A. Slurry erosion behaviors of basalt filled low density polyethylene composites / A. Akinci, E. Ercenk, S. Yilmaz, U. Sen // Mater. Des. – 2011. – V. 32. – № 5. – pp. 3106–3111.
83. Wang J. Combined effects of fiber/matrix interface and water absorption on the tribological behaviors of water-lubricated polytetrafluoroethylene-based composites reinforced with carbon and basalt fibers / J. Wang, B. Chen, N. Liu, G. Han, F. Yan // Compos. Part A–Appl. S. – 2014. – V. 59. – pp. 85–92.
84. Zhang X. Friction and wear properties of polyimide matrix composites reinforced with short basalt fibers / X. Zhang, X. Pei, Q. Wang // J. Appl. Polym. Sci. – 2009. – V. 111. – № 6. – pp. 2980–2985.
85. Zhang X. Friction and wear properties of basalt fiber reinforced/solid lubricants filled polyimide composites under different sliding conditions / X. Zhang, X. Pei, Q. Wang // J. Appl. Polym. Sci. – 2009. – V. 114. – № 3. – pp. 1746–1752.

86. Deák T. Manufacturing and testing of long basalt fiber reinforced thermoplastic matrix composites / T. Deák, T. Czigány, M. Maršálková, J. Militký // *Polym. Eng. Sci.* – 2010. – V. 50. – № 12. – pp. 2448–2456.
87. Meszaros L. Effect of nanotube content on mechanical properties of basalt fibre reinforced polyamide 6 / L. Meszaros, I.M. Gali, T. Czigany, T. Czvikovszky // *Plast., Rubber Compos.* – 2011. – V. 40. – № 6-7. – pp. 289–293.
88. Mészáros L. Preparation and mechanical properties of injection moulded polyamide 6 matrix hybrid nanocomposite / L. Mészáros, T. Deák, G. Balogh, T. Czvikovszky, T. Czigány // *Compos. Sci. Technol.* – 2013. – V. 75. – pp. 22–27.
89. Hoto R. Optimization of mechanical properties of basalt woven/APA-6 composite parts by means of velocity control / R. Hoto, J. Andrés, B. Cabillic, L. Gascón, J.A. García // *Proceedings of the 18ICCM, Korea.* – 2011.
90. Song J. Basalt fibre-reinforced PA1012 composites: Morphology, mechanical properties, crystallization behaviours, structure and water contact angle / J. Song, J. Liu, Y. Zhang, L. Chen, Y. Zhong, W. Yang // *J. Compos. Mater.* – 2014. – V. 49. – № 4. – pp. 415–424.
91. Song J. PVDF/PMMA/Basalt fiber composites: Morphology, melting and crystallization, structure, mechanical properties, and heat resistance / J. Song, J. Liu, H. Zhang, W. Yang, L. Chen, Y. Zhong, C. Ma // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2014. – V. 131. – № 13.
92. Ishida H. Controlled interphases in glass fiber and particulate reinforced polymers: structure of silane coupling agents in solutions and on substrates / H. Ishida // *The interfacial interactions in polymeric composites.* – 1993. – pp. 169–199.
93. Dusek K. *Advances in polymer science* / K. Dusek – Springer-Verlag, 1993. – V. 110. – 272 p.
94. Sabu T. *Polymer Composites, Macro-and Microcomposites* / T. Sabu, J. Kuruvilla, S.K. Malhotra, K. Goda, M.K. Sreekala – Wiley-VCH, 2012. – 814 p.
95. Kim M.T. Study on an oxygen plasma treatment of a basalt fiber and its effect on the interlaminar fracture property of basalt/epoxy woven composites / M.T. Kim, M.H. Kim, K.Y. Rhee, S.J. Park // *Compos. Part B–Eng.* – 2011. – V. 42. – № 3. – pp. 499–504.
96. Godara A. Interfacial shear strength of a glass fiber/epoxy bonding in composites modified with carbon nanotubes / A. Godara, L. Gorbatikh, G. Kalinka, A. Warriar, O. Rochez, L. Mezzo, F. Luizi, A.W. van Vuure, S.V. Lomov, I. Verpoest // *Compos. Sci. Technol.* – 2010. – V. 70. – № 9. – pp. 1346–1352.
97. Qian H. Hierarchical composites reinforced with carbon nanotube grafted fibers: the potential assessed at the single fiber level / H. Qian, A. Bismarck, E.S. Greenhalgh, G. Kalinka, M.S. Shaffer // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – № 5. – pp. 1862–1869.

98. Zhang F.H. Interfacial shearing strength and reinforcing mechanisms of an epoxy composite reinforced using a carbon nanotube/carbon fiber hybrid / F.H. Zhang, R.G. Wang, X.D. He, C. Wang, L.N. Ren // *J. Mater. Sci.* – 2009. – V. 44. – № 13. – pp. 3574–3577.
99. Zhang Q. Hierarchical composites of carbon nanotubes on carbon fiber: influence of growth condition on fiber tensile properties / Q. Zhang, J. Liu, R. Sager, L. Dai, J. Baur // *Compos. Sci. Technol.* – 2009. – V. 69. – № 5. – pp. 594–601.
100. Thomason J.L. Sizing up the interphase: an insider's guide to the science of sizing / J.L. Thomason, L.J. Adzima // *Compos. Part A–Appl. S.* – 2001. – V. 32. – № 3-4. – pp. 313–321.
101. Gorowara R.L. Molecular characterization of glass fiber surface coatings for thermosetting polymer matrix/glass fiber composites / R.L. Gorowara, W.E. Kosik, S.H. McKnight, R.L. McCullough // *Compos. Part A–Appl. S.* – 2001. – V. 32. – № 3-4. – pp. 323–329.
102. Yang Y. Effects of emulsion sizing with nano-SiO₂ on interfacial properties of carbon fibers/epoxy composites / Y. Yang, C. Lu, X. Su, X. Wang // *J. Mater. Sci.* – 2007. – V. 42. – № 15. – pp. 6347–6352.
103. Zhang X. Interfacial Microstructure and Properties of Carbon Fiber Composites Modified with Graphene Oxide / X. Zhang, X. Fan, C. Yan, H. Li, Y. Zhu, X. Li, L. Yu // *Appl. Mater. Interfaces.* – 2012. – V. 4. – № 3. – pp. 1543–1552.
104. Jia X. Multiscale reinforcement and interfacial strengthening on epoxy-based composites by silica nanoparticle-multiwalled carbon nanotube complex / X. Jia, G. Li, B. Liu, Y. Luo, G. Yang, X. Yang // *Compos. Part A–Appl. S.* – 2013. – V. 48. – pp. 101–109.
105. Wei B. Surface modification and characterization of basalt fibers with hybrid sizings / B. Wei, H. Cao, S. Song // *Compos. Part A–Appl. S.* – 2011. – V. 42. – № 1. – pp. 22–29.
106. Plueddemann E.P. New silane coupling agents for reinforced plastics / E.P. Plueddemann, H.A. Clark, L.E. Nelson, K.R. Hoffman // *Mod. Plast.* – 1962. – V. 39. – pp. 135–193.
107. Mallick P.K. Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design / P.K. Mallick – CRC press, 2007. – 617 p.
108. Yosomiya R. Adhesion and Bonding in Composites / R. Yosomiya, K. Morimoto, A. Nakajima, Y. Ikada, T. Suzuki – Marcel Dekker Inc.: New York, 1990. – 357 p.
109. Zulkifli R. Surface fracture analysis of glass fibre reinforced epoxy composites treated with different type of coupling agent / R. Zulkifli // *Eur. J. Sci. Res.* – 2009. – V. 29. – № 1. – pp. 55–65.
110. Зимин Д.Е. Изменение прочности силикатных волокон в процессе изготовления композиционных материалов / Д.Е. Зимин, О.С. Татаринцева // *Ползунковский вестник.* – 2008. – № 3. – pp. 217–219.

111. Maldas D. Influence of coupling agents and treatments on the mechanical properties of cellulose fiber–polystyrene composites / D. Maldas, B.V. Kokta, C. Daneault // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1989. – V. 37. – № 3. – pp. 751–775.
112. Miller J.D. Controlling and monitoring interfacial reactions in composites of azidosilane modified glass filled polyethylene / J.D. Miller, H. Ishida, F.H. Maurer // *Polym. Compos.* – 1988. – V. 9. – № 1. – pp. 12–19.
113. Xie Y. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review / Y. Xie, C.A. Hill, Z. Xiao, H. Militz, C. Mai // *Compos. Part A–Appl. S.* – 2010. – V. 41. – № 7. – pp. 806–819.
114. Deák T. Enhancement of interfacial properties of basalt fiber reinforced nylon 6 matrix composites with silane coupling agents / T. Deák, T. Czigány, P. Tamás, C. Németh // *Express Polym. Lett.* – 2010. – V. 4. – № 10. – pp. 590–598.
115. Sever K. Concentration effect of γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane on the mechanical properties of glass fiber–epoxy composites / K. Sever, M. Sarikanat, Y. Seki, I.H. Tavman // *Polym. Compos.* – 2009. – V. 30. – № 9. – pp. 1251–1257.
116. Rijdsdijk H.A. Continuous-glass-fibre-reinforced polypropylene composites: I. Influence of maleic-anhydride-modified polypropylene on mechanical properties / H.A. Rijdsdijk, M. Contant, A.A.J.M. Peijs // *Compos. Sci. Technol.* – 1993. – V. 48. – № 1-4. – pp. 161–172.
117. Mäder E. Influence of an optimized interphase on the properties of polypropylene/glass fibre composites / E. Mäder, H.J. Jacobasch, K. Grundke, T. Gietzelt // *Compos. Part A–Appl. S.* – 1996. – V. 27. – № 9. – pp. 907–912.
118. DiBenedetto A.T. Measurement of the thermomechanical stability of interphases by the embedded single fiber test / A.T. DiBenedetto // *Compos. Sci. Technol.* – 1991. – V. 42. – № 1-3. – pp. 103–123.
119. Lee S.H. Evaluation of poly (propylene-co-1-hexen-6-ol) as an interfacial agent in polypropylene/glass laminates / S.H. Lee, C.L. Li, T.C. Chung // *Polymer.* – 1994. – V. 35. – № 14. – pp. 2980–2984.
120. Ruoff R.S. Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes / R.S. Ruoff, D.C. Lorents // *Carbon.* – 1995. – V. 33. – № 7. – pp. 925–930.
121. Wichmann M.H. Glass-fibre-reinforced composites with enhanced mechanical and electrical properties—benefits and limitations of a nanoparticle modified matrix / M.H. Wichmann, J. Sumfleth, F.H. Gojny, M. Quaresimin, B. Fiedler, K. Schulte // *Eng. Fract. Mech.* – 2006. – V. 73. – № 16. – pp. 2346–2359.
122. Romhany G. Interlaminar crack propagation in MWCNT/fiber reinforced hybrid composites / G. Romhany, G. Szebenyi // *Express Polym. Lett.* – 2009. – V. 3. – № 3. – pp. 145–151.

123. Yokozeki T. Matrix cracking behaviors in carbon fiber/epoxy laminates filled with cup-stacked carbon nanotubes (CSCNTs) / T. Yokozeki, Y. Iwahori, S. Ishiwata // *Compos. Part A–Appl. S.* – 2007. – V. 38. – № 3. – pp. 917–924.
124. Ci L. The reinforcement role of carbon nanotubes in epoxy composites with different matrix stiffness / L. Ci, J. Bai // *Compos. Sci. Technol.* – 2006. – V. 66. – № 3-4. – pp. 599–603.
125. Gojny F.H. Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites / F.H. Gojny, M.H. Wichmann, B. Fiedler, W. Bauhofer, K. Schulte // *Compos. Part A–Appl. S.* – 2005. – V. 36. – № 11. – pp. 1525–1535.
126. Shen Z. The effects of carbon nanotubes on mechanical and thermal properties of woven glass fibre reinforced polyamide-6 nanocomposites / Z. Shen, S. Bateman, D.Y. Wu, P. McMahon, M. Dell’Olio, J. Gotama // *Compos. Sci. Technol.* – 2009. – V. 69. – № 2. – pp. 239–244.
127. Zhu J. Processing a glass fiber reinforced vinyl ester composite with nanotube enhancement of interlaminar shear strength / J. Zhu, A. Imam, R. Crane, K. Lozano, V.N. Khabashesku, E.V. Barrera // *Compos. Sci. Technol.* – 2007. – V. 67. – № 7-8. – pp. 1509–1517.
128. Ma P.C. Effects of silane functionalization on the properties of carbon nanotube/epoxy nanocomposites / P.C. Ma, J.K. Kim, B.Z. Tang // *Compos. Sci. Technol.* – 2007. – V. 67. – № 14. – pp. 2965–2972.
129. Weibull W. A statistical theory of the strength of materials / W. Weibull – Stockholm: Generalstabens litografiska anstalts förlag, 1939. – 45 p.
130. 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.
131. Lubas M. Structure of multicomponent $\text{SiO}_2\text{–Al}_2\text{O}_3\text{–Fe}_2\text{O}_3\text{–CaO–MgO}$ glasses for the preparation of fibrous insulating materials / M. Lubas, M. Sitarz, Z. Fojud, S. Jurga // *J. Mol. Struct.* – 2005. – V. 744. – pp. 615–619.
132. Huang C. Structure and properties of calcium aluminosilicate glasses / C. Huang, E.C. Behrman // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1991. – V. 128. – № 3. – pp. 310–321.
133. Hwa L.G. Infrared and Raman spectra of calcium aluminosilicate glasses / L.G. Hwa, S.L. Hwang, L.C. Liu // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1998. – V. 238. – № 3. – pp. 193–197.
134. Hou Z.X. Crystallization and microstructural characterization of $\text{B}_2\text{O}_3\text{–Al}_2\text{O}_3\text{–SiO}_2$ glass / Z.X. Hou, S.H. Wang, Z.L. Xue, H.R. Lu, C.L. Niu, H. Wang, B. Sun, C. Su // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2010. – V. 356. – № 4-5. – pp. 201–207.
135. Taylor W.R. Application of infrared spectroscopy to studies of silicate glass structure: Examples from the melilite glasses and the systems $\text{Na}_2\text{O–SiO}_2$ and $\text{Na}_2\text{O–Al}_2\text{O}_3\text{–SiO}_2$ / W.R. Taylor // *Proc. Indian Acad. Sci. (Earth Planet. Sci.)*. – 1990. – V. 99. – № 1. – pp. 99–117.

136. Sitarz M. Rings in the structure of silicate glasses / M. Sitarz, W. Mozgawa, M. Handke // *J. Mol. Struct.* – 1999. – V. 511. – pp. 281–285.
137. 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.
138. González-Benito J. Microstructural and wettability study of surface pretreated glass fibres / J. González-Benito, J. Baselga, A.J. Aznar // *J. Mater. Process. Technol.* – 1999. – V. 92. – pp. 129–134.
139. Vrancken K.C. Influence of water in the reaction of γ -aminopropyltriethoxysilane with silica gel. A Fourier-transform infrared and cross-polarisation magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance study / K.C. Vrancken, P. Van Der Voort, I. Gillis-D'Hamers, E.F. Vansant, P. Grobet // *J. Chem. Soc., Trans.* – 1992. – V. 88. – № 21. – pp. 3197–3200.
140. Chiang C.H. The structure of γ -aminopropyltriethoxysilane on glass surfaces / C.H. Chiang, H. Ishida, J.L. Koenig // *J. Colloid Interface Sci.* – 1980. – V. 74. – № 2. – pp. 396–404.
141. Comyn J. Examination of the interaction of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane with aluminium oxide by inelastic electron tunnelling spectroscopy / J. Comyn, D.P. Oxley, R.G. Pritchard, C.R. Werrett, A.J. Kinloch // *Int. J. Adhes. Adhes.* – 1989. – V. 9. – № 4. – pp. 201–204.
142. <http://www.inumit.ru/>
143. Yi J. IR studies of alkali silicate glasses / J. Yi // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1982. – V. 52. – № 1. – pp. 211–215.
144. Handke M. Vibrational spectroscopy of the amorphous silicates / M. Handke, W. Mozgawa W. // *Vib. Spectrosc.* – 1993. – V. 5. – № 1. – pp. 75–84.
145. Greaves G.N. EXAFS and the structure of glass / G.N. Greaves // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1985. – V. 71. – № 1–3. – pp. 203–217.
146. Stoch L. Infrared spectroscopy in the investigation of oxide glasses structure / L. Stoch, M. Środa // *J. Mol. Struct.* – 1999. – V. 511. – pp. 77–84.
147. Bykov V.N. Microinhomogeneity of high-alkali aluminosilicate glasses studied by nuclear magnetic resonance spectroscopy / V.N. Bykov, V.E. Eremyashev, V.N. Anfilogov // *Inorg. Mater.* – 2010. – V. 46. – № 11. – pp. 1265–1268.
148. Stebbins J.F. Identification of multiple structural species in silicate glasses by ^{29}Si NMR / J.F. Stebbins // *Nature.* – 1987. – V. 330. – № 6147. – pp. 465–467.
149. 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.

150. 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.
151. Waerenborgh J.C. Powder XRD structure refinements and ^{57}Fe Mössbauer effect study of synthetic $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 1$) spinels annealed at different temperatures / J.C. Waerenborgh, M.O. Figueiredo, J.M.P. Cabral, L.C.J. Pereira // *Phys. Chem. Miner.* – 1994. – V. 21. – № 7. – pp. 460–468.
152. Hudon P. The nature of phase separation in binary oxide melts and glasses. I. Silicate systems / P. Hudon, D.R. Baker // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2002. – V. 303. – № 3. – pp. 299–345.
153. Petrescu S. Structural and physico-chemical characterization of some soda lime zinc aluminosilicate glasses / S. Petrescu, M. Constantinescu, E.M. Anghel, I. Atkinson, M. Olteanu, M. Zaharescu // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2012. – V. 358. – № 23. – pp. 3280–3288.
154. 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.
155. Bartenev G.M. The structure and strength of glass fibers of different chemical composition / G.M. Bartenev // *Mater. Sci. Eng.* – 1969. – V. 4. – № 1. – pp. 22–28.
156. Korwin-Edson M.L. Strength of high performance glass reinforcement fiber / M.L. Korwin-Edson, D.A. Hofmann, P.B. McGinnis // *Int. J. Appl. Glass Sci.* – 2012. – V. 3. – № 2. – pp. 107–121.
157. Mallinder F.P. Elastic constants of fused silica as a function of large tensile strain / F.P. Mallinder, B.A. Proctor // *Phys. Chem. Glasses.* – 1964. – V. 5. – № 4. – pp. 91–103.
158. Lacy E.D. Aluminum in glasses and melts / E.D. Lacy // *Phys. Chem. Glasses.* – 1963. – V. 4. – № 6. – pp. 234–238.
159. Feih S. Strength degradation of glass fibers at high temperatures / S. Feih, K. Manatpon, Z. Mathys, A.G. Gibson, A.P. Mouritz // *J. Mater. Sci.* – 2009. – V. 44. – № 2. – pp. 392–400.
160. Gy R. Ion exchange for glass strengthening / R. Gy // *Mater. Sci. Eng., B.* – 2008. – V. – 149. – № 2. – pp. 159–165.
161. Ya M. Enthalpy and anisotropy relaxation of glass fibers / M. Ya, J. Deubener, Y. Yue // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – V. 91. – № 3. – pp. 745–752.
162. Deubener J. Decoupling between birefringence decay, enthalpy relaxation and viscous flow in calcium boroalumosilicate glasses / J. Deubener, Y. Yue, H. Bornhöft, M. Ya // *Chem. Geol.* – 2008. – V. 256. – № 3-4. – pp. 299–305.
163. Bartenev G.M. High-temperature relaxation mechanisms in inorganic glasses / G.M. Bartenev, N.N. Scheglova // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1980. – V. 37. – № 2. – pp. 285–298.

164. Tanoglu M. Investigation of properties of fiber/matrix interphase formed due to the glass fiber sizings / M. Tanoglu, S. Ziaee, S.H. McKnight, G.R. Palmese, Jr.J.W. Gillespie // *J. Mater. Sci.* – 2001. – V. 36. – № 12. – pp. 3041–3053.
165. Trefler M. Motion of ammonium ions in non-cubic crystal sites / M. Trefler, G.R. Wilkinson // *Discuss. Faraday Soc.* – 1969. – V. 48. – pp. 108–115.
166. Dumas P. Fluorine doped vitreous silica analysis of fiber optic preforms by vibrational spectroscopy / P. Dumas, J. Corset, W. Carvalho, Y. Levy, Y. Neuman // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1982. – V. 47. – № 2. – pp. 239–241.
167. Ezz-Eldin F.M. Effect of dilute HF solutions on chemical, optical, and mechanical properties of soda–lime–silica glass / F.M. Ezz-Eldin, T.D. Abd-Elaziz, N.A. Elalaily // *J. Mater. Sci.* – 2010. – V. 45. – № 21. – pp. 5937–5949.
168. Knotter D.M. Etching mechanism of vitreous silicon dioxide in HF-based solutions / D.M. Knotter // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – № 18. – pp. 4345–4351.
169. Wei B. Environmental resistance and mechanical performance of basalt and glass fibers / B. Wei, H. Cao, S. Song // *Mater. Sci. Eng., A.* – 2010. – V. 527. – № 18-19. – pp. 4708–4715.
170. Bartenev G.M. Constitution and strength of glass fibers / G.M. Bartenev // *Int. J. Fract. Mech.* – 1969. – V. 5. – № 3. – pp. 179–186.
171. Pluedemann E.P. Silane coupling agents / E.P. Pluedemann – New York: Plenum Press, 1982. – 235 p.
172. Sun Y. Study on mono-dispersed nano-size silica by surface modification for underfill applications / Y. Sun, Z. Zhang, C.P. Wong // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – V. 292. – № 2. – pp. 436–444.
173. Tsai J.L. Investigating mechanical behaviors of silica nanoparticle reinforced composites/ J.L. Tsai, H. Hsiao, Y.L. Cheng // *J. Compos. Mater.* – 2010. – V. 44. – № 4. – pp. 505–524.
174. 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.
175. Yang L. Effect of silane coupling agent on mechanical performance of glass fibre / L. Yang, J.L. Thomason // *J. Mater. Sci.* – 2013. – V. 48. – № 5. – pp. 1947–1954.
176. Ishida H. The structure of an aminosilane coupling agent in aqueous solutions and partially cured solids / H. Ishida, S. Naviroj, S.K. Tripathy, J.J. Fitzgerald, J.L. Koenig // *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* – 1982. – V. 20. – № 4. – pp. 701–718.
177. Siddiqui N.A. Tensile strength of glass fibres with carbon nanotube–epoxy nanocomposite coating / N.A. Siddiqui, M.L. Sham, B.Z. Tang, A. Munir, J.K. Kim // *Compos. Part A–Appl. S.* – 2009. – V. 40. – № 10. – pp. 1606–1614.