

Ю. Л. Макаревич^а, В. Д. Онискив^{б}, В. Ю. Столбов^б, И. Гитман^в*

^аУральский научно-исследовательский институт композитных материалов, Россия

^бПермский национальный исследовательский политехнический университет, Россия

^вУниверситет Шеффилда, Англия

ВЛИЯНИЕ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА БАЗАЛЬТОКОМПОЗИТОВ

Yu. L. Makarevich, V. D. Oniskiv, V. Yu. Stolbov, and I. Gitman*

EFFECT OF GAMMA IRRADIATION ON STRENGTH PROPERTIES BASALT COMPOSITES

Keywords: basalt composites, multilayer carbon nanotubes, gamma irradiation, basalt roving, strengthening effect.

The problem of improving the strength properties of polymer composite materials based of roving made of basalt complex filaments and epoxy resin as a binder was considered. The main objective of the research is to analyze the physical and mechanical characteristics of basalt composites, as well as the possibilities of their modification by embedding the multiwalled carbon nanotubes and the effect of gamma radiation at different doses. The experimental results for both the pure binder and the basalt composite were presented. It was concluded that the complex modification based on gamma irradiation and embedding the multiwalled carbon nanotubes increases more than 20% the compressive strength on the specimens made of EDT-10P epoxy binder. The strength and elastic modulus investigations carried out on the ring specimens made of basalt composite, subjected to nanomodification and gamma irradiation, showed in increase in the strength characteristics at certain radiation doses within 10—15%. Hypotheses, explaining the strengthening effect associated with changes in the intermolecular interactions under an action of gamma-quantum flux were proposed.

*Автор, с которым следует вести переписку: oniskivf@gmail.com
Corresponding author: oniskivf@gmail.com

Ключевые слова: базальтокомпозиты, нанотрубки углеродные многослойные, гамма-облучение, ровинг базальтовый, воздействие упрочняющее

Рассмотрена проблема улучшения прочностных свойств полимерных композитных материалов на основе ровинга из базальтовых комплексных нитей и эпоксидного связующего. Исследованы физико-механические характеристики базальтокомпозитов, а также возможности их модификации путем введения в исследуемый материал многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) и радиационного воздействия разных доз гамма-облучения. Приведены результаты экспериментов как для связующего материала, так и базальтокомпозита в целом. Установлено, что предел прочности при сжатии образцов из эпоксидного связующего ЭДТ-10П благодаря комплексной модификации за счет гамма-облучения и внедрения МУНТ повышается более чем на 20%. Результаты исследования предела прочности и модуля упругости кольцевых образцов из базальтопластика, подвергнутых наномодификации и гамма-облучению, показали рост прочностных характеристик при определенных дозах облучения в пределах 10—15%. Сделаны предположения, объясняющие возникновение эффекта упрочнения, связанного с изменением межмолекулярного взаимодействия под действием потока гамма-квантов.

Введение

Цель работы — изучение прочностных характеристик базальтокомпозитов, а также возможности их комплексной модификации путем введения в материал многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) и радиационного воздействия разных доз гамма-облучения.

Как следует из аналитических обзоров исследований полимерных композитных материалов (ПКМ), их уникальные свойства по сравнению со свойствами традиционных металлических сплавов, однозначно свидетельствуют о перспективности использования ПКМ в различных отраслях машиностроения [1—7]. Отмечено, что достаточно высокая цена органо- и углекомпозитов серьезно сдерживает их более широкое применение в изделиях. Между тем современные экономические условия требуют использования композитов не только с высоким комплексом характеристик, но и доступных, со сравнительно низкой стоимостью. Кроме того, большие потенциальные возможности улучшения характеристик композитных материалов (КМ) заложены в применении недорогих и эффективных наполнителей, в число которых, безусловно, входит базальт — излившаяся вулканическая порода, широко распространенная на поверхности нашей планеты. Например, в РФ известно более 200 крупных месторождений базальтовых пород, из них около 50 месторождений эксплуатируются в настоящее время.

Известно, что эпоксидные олигомеры и полимеры являются одним из лучших видов связующего для различных наполнителей. Достоинства эпоксидных связующих — хорошая адгезия к большинству наполнителей, отсутствие выделения летучих побочных продуктов при смене фазового состояния, пониженная усадка по сравнению с фенольными и полиэфирными материалами. Эпоксидные олигомеры и полимеры применяются в различных областях техники благодаря удачному сочетанию несложной технологии переработки с высокими физико-механическими характеристиками (ФМХ), теплостойкостью, адгезией к разным материалам, стойкостью к различным средам, а также способностью переходить в твердую фазу при атмосферном давлении с малой усадкой [8—10].

Реальной возможностью, способствующей использованию ПКМ и созданию новых технологий, может стать модификация известных КМ, а также освоение композитов, обеспечивающих конкурентоспособные цены при производстве изделий различного назначения. На основе публикаций [11—22] можно сделать однозначный вывод о значительной активности исследований в части изучения и применения результатов модификации КМ. В данной работе модификация достигается путем введения в состав композитов многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), гамма-облучения, а также их совместного использования. Новизна проведенных исследований заключается в установлении влияния комплексной модификации на свойства отдельных составляющих и базальтокомпозита в целом. Авторы некоторых статей отмечают позитивные изменения физико-механических и иных свойств материалов в результате отдельных видов модификации. Например, в [12] отмечено, что МУНТ являются оптимальными упрочняющими наполнителями, причем для матриц любого химического состава. В процессе такой модификации возникают новые межмолекулярные связи и надмолекулярные структуры, позволяющие повысить прочностные характеристики полимерных материалов, улучшить износостойкость, теплопроводность, стойкость к повреждению солнечной радиацией и пр.

Как известно [13—15], радиационное воздействие инициирует в материале процессы радиационного структурирования, деструкции и окисления. Структурирование (сшивки) — по сути, процесс возникновения химических связей между фрагментами одной макромолекулы, разными молекулами или молекулярными кластерами. Конкуренция двух процессов сшивки и деструкции, по-видимому, является основным фактором, определяющим изменение свойств материала. Поэтому важно знать зависимость каждого процесса от дозы гамма-облучения материала с учетом свойств наполнителя и связующего в композите.

Одним из актуальных направлений в расширении использования композитных материалов является изучение проблем и возможностей освоения ПКМ на основе базальтового волокна. В настоящее время в мире ежегодно производится более 1 млн тонн базальтового непрерывного волокна (БНВ), которое характеризуется повышенной адгезией к

эпоксидным связующим. Ежегодный рост производства и потребления БНВ по данным [23] составляет 10—14%. Изготовление базальтокомпозитов вполне возможно на уже имеющемся стандартном оборудовании. К уникальным свойствам базальтового волокна относятся экологичность, высокая термическая и химическая стойкость, высокая (выше, чем у стали) прочность, морозостойкость, низкая тепло- и электропроводность, высокая монолитность и трещиностойкость. Кроме того, запасы базальтового сырья в мире практически не ограничены, что в известной степени положительно сказывается и на его ценовых показателях — около 2 \$/кг при цене высокопрочного углеродного волокна до 50 \$/кг.

Потенциально базальтокомпозиты по своим физико-механическим и эксплуатационным характеристикам, являясь экологически чистым и достаточно дешевым конструкционным материалом, востребованы в строительной, транспортной, нефтегазоперерабатывающей отраслях промышленности, в энергетике и ЖКХ, в том числе в экстремальных условиях Крайнего Севера [22]. Химический состав базальта, разумеется, зависит от месторождения, но в основном это окислы кремния, алюминия, железа, титана в разных пропорциях и некоторые другие элементы и их соединения.

Необходимо отметить, что исследования свойств модифицированных базальтокомпозитов носят комплексный характер и требуют привлечения знаний физики, химии, механики, материаловедения и иных наук. Предлагаемые в данной работе виды модификаций позволяют создавать активные радикалы для “наносборки” в рассматриваемых молекулярных средах без использования каких-либо химических реагентов. Поэтому результаты подобных исследований в настоящее время весьма актуальны, и они зачастую позволяют сделать важный шаг в направлении создания новых материалов с уникальными эксплуатационными свойствами.

1. Материалы и методы исследования

При исследовании прочностных свойств базальтокомпозита были испытаны образцы из модифицированных эпоксидных смол, базальтового ровинга и непосредственно самого композитного материала. Все образцы были разбиты на четыре группы, содержащие от трех до шести образцов в каждой. Образцы были подвергнуты предварительной обработке концентрированными потоками гамма-квантов и получили различные дозы радиационного воздействия.

Одной из основных составных частей полимерного композитного материала является связующее. Поэтому первоначально было изучено влияние модификации на его прочностные свойства. В настоящее время наиболее широкое применение получили связующие на основе терморезистивных эпоксидных смол, обладающие высокими прочностными характеристиками. В качестве представителей этого класса материалов были использованы полимерные матрицы на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 и

эпоксидного связующего ЭДТ-10П. Они достаточно часто применяются в изделиях, работающих в сложных и экстремальных условиях.

Стандартные образцы диаметром 20 мм и высотой 30 мм были изготовлены группами по пять образцов.

Состав полимерной матрицы на основе смолы ЭД-20 следующий: 100 частей смолы ЭД-20, 10 частей полиэтиленполиамина (ПЭПА). Перед добавкой отвердителя смола ЭД-20 подвергалась обработке ультразвуковым диспергатором и последующему вакуумированию для удаления компонентов олигомера (главным образом эпихлоргидрина).

Состав полимерной матрицы, выполненной из связующего ЭДТ-10П, следующий: 100 частей смолы КДА, 10 частей триэтаноламинтитаната (ТЭАТ-1), 2 части продукта АДЭ-3.

В процессе изготовления часть образцов подвергали модифицированию путем добавления многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ-СООН) с массовой концентрацией 0,075% (МУНТ-А) и 0,15% (МУНТ-М). Отметим, что в отличие от МУНТ, имеющих чистую поверхность без химических связей, МУНТ-СООН содержит карбоксильные группы СООН, что делает МУНТ химически более активным для взаимодействия со связующим. Кроме того, известно [24, 25], что гамма-облучение создает дополнительные поверхностные дефекты, увеличивая концентрацию функциональных групп на границах нанотрубок и тем самым делая наноматериал активным наполнителем. Некоторые исследования, в частности [26], показывают, что группы СООН играют роль дополнительного армирующего элемента. В отмеченной работе установлено, что при незначительной массовой концентрации МУНТ (не более 1%) модуль упругости повышается до 16%.

Для обеспечения равномерности распределения МУНТ в материале проводили обработку ультразвуковым диспергатором с частотой 30 кГц. Специальные оптические исследования, подтверждающие равномерность распределения МУНТ, не осуществляли.

Часть изготовленных образцов, как модифицированных, так и немодифицированных, подвергали воздействию гамма-облучения.

Для облучения образцов использовали радиоактивные источники, содержащие радионуклид Co^{60} (кобальт 60). Отметим, что гамма-кванты имеют нулевой электрический заряд и обладают очень высокой проникающей способностью. Средняя энергия гамма-квантов примерно 1,25 МэВ. Время экспозиции определяли дозами облучения D от 5 до 30 Мрад. Облучение образцов осуществляли в защитной инертной атмосфере азота. Равномерность процесса облучения обеспечивалась оптимальным распределением источников излучения вдоль оси их размещения, а также вращением образцов вокруг этой прямой [19, 20]. Суммарная доза гамма-облучения следующая:

— для первой группы образцов (101—112) из смолы ЭД-20 $D = 0, 10, 20$ и 30 Мрад;

Табл. 1

Группы образцов из смолы ЭД-20 и КДА

Модификатор	D, Мрад			
	0	10	20	30
ЭД-20				
-	101	102	103	104
МУНТ-А	105	106	107	108
МУНТ-М	109	110	111	112
КДА				
	0	5	10	15
-	201	202	203	204
МУНТ-А	205	206	207	208
МУНТ-М	209	210	211	212

— для второй группы образцов (201—212) из смолы КДА $D = 0, 5, 10$ и 15 Мрад (диапазон доз облучения был сужен по результатам анализа испытаний образцов первой группы, при которых гамма-облучение дозами выше 20 Мрад приводило к глубокой деструкции образцов).

Классификация групп образцов из смол ЭД-20 и КДА приведена в табл. 1.

В рамках исследования также были проведены испытания образцов микропластика на основе базальтового ровинга по определению разрывной нагрузки на растяжение. Испытаниям подвергались образцы, выполненные с использованием эпоксидного связующего ЭДТ-10П. Как и в ранее рассмотренном эксперименте, в данном случае в качестве модификатора в смолу КДА добавляли многослойные углеродные нанотрубки с группой COOH . Концентрация используемых модификаторов $0,075\%$ по массе (МУНТ-А) и $0,15\%$ по массе (МУНТ-М).

Табл. 2

Основные характеристики базальтового ровинга

Показатель	Требование НТД	Результат испытаний
Диаметр элементарного волокна, мкм	$13 \pm 0,5$	13,21
Линейная плотность, текс	1200 ± 60	1214
Удельная разрывная нагрузка, мН/текс	Не менее 650	715
Содержание веществ, удаляемых при прокаливании, %	Не менее 0,4	0,5
Влажность, %	Не более 0,1	0,01

Табл. 3

Группы образцов из базальтопластика

Номер группы	Количество, шт.	Модификатор	D , Мрад
601	6	-	-
602	3	МУНТ-А	-
603	3	МУНТ-М	-
605	3	-	10
606	4	МУНТ-А	10
607	6	МУНТ-М	10

В качестве наполнителя использовали ровинг из базальтовых комплексных нитей марки НРБ13-1200-КВ-12. Некоторые основные его характеристики приведены в табл. 2.

Часть образцов базальтопластика дополнительно подвергали гамма-облучению с суммарной дозой до 10 Мрад.

Классификация и количество образцов в группах приведены в табл. 3.

На завершающем этапе исследования были испытаны на прочность модифицированные образцы из базальтокомпозита. Изготовление образцов осуществляли на производственных мощностях Уральского НИИ композитных материалов по принятым технологическим процессам. Известно, что основным параметром, характеризующим прочность конструкций из ПКМ, изготовленных методом намотки жгутом или нитью, является предел прочности при растяжении, определяемый на кольцевых образцах.

В качестве связующего использованы полимерные матрицы на основе смол КДА и ЭД-20. Образцы, выполненные из смолы ЭД-20, модификации углеродными нанотрубками не подвергались.



Рис. 1. Кольцевые образцы для испытаний на разрыв.

Табл. 4

Группы образцов модифицированного базальтокомпозиата

Номер группы	Количество, шт.	Модификатор	Смола/связующее	D , Мрад
401	4	-	ЭД-20	0
402	3	-	ЭД-20	5
403	3	-	ЭД-20	10
404	3	-	ЭД-20	15
405	4	-	ЭДТ-10П	0
406	3	-	ЭДТ-10П	5
407	3	-	ЭДТ-10П	10
408	3	-	ЭДТ-10П	15
409	4	МУНТ-А	ЭДТ-10П	0
410	4	То же	ЭДТ-10П	5
411	3	"	ЭДТ-10П	10
412	3	"	ЭДТ-10П	15
413	4	МУНТ-М	ЭДТ-10П	0
414	3	То же	ЭДТ-10П	5
415	4	"	ЭДТ-10П	10

Часть кольцевых образцов дополнительно подвергали гамма-облучению в диапазоне доз от 5 до 15 Мрад. Источник облучения — кобальт 60 (Co^{60}). Облучение кольцевых образцов осуществляли в защитной инертной атмосфере азота.

Образцы в виде колец из базальтокомпозиата представлены на рис. 1.

Классификация и количество образцов из базальтокомпозиата на связующем из смолы ЭД-20 (образцы 401—404) и связующем ЭДТ-10П (образцы 405—415) приведены в табл. 4.

В ходе испытаний оценивали модуль упругости E и предел прочности σ .

Испытания на прочность всех модифицированных образцов проводили на разрывной машине ZD-20 со шкалой нагружения 4 т по методике, изложенной в ОСТ-92-1473-7В.

2. Результаты и обсуждение

Первоначально рассмотрим результаты исследования влияния модификации на прочностные свойства связующего.

Следует отметить, что при испытании образцов из смолы ЭД-20 (см. табл. 1) получены небольшие разбросы (в пределах 1%) от среднегрупповых значений модуля упругости и предела прочности при сжатии.

Разбросы результатов испытаний внутри групп образцов из смолы КДА (см. табл. 1) по значениям модуля упругости также незначительны и практически не превышают 2—4%. Однако при измерении предела прочности при сжатии было зафиксировано заметное увеличение разброса данных. Отмечено несколько значительных отличий от среднegrupповых значений на шести образцах, которые были исключены из рассмотрения “как искажающие реальные результаты исследований”. Корректировка результатов путем исключения некоторых образцов существенно снизила уровень разброса внутри групп образцов до 2—9%.

Графики изменения предела прочности $\sigma_{\text{com}}^{\text{ult}}$ и модуля упругости E_{ult} для разных групп образцов из смолы ЭД-20 и связующего ЭД-10П приведены на рис. 2 и 3.

Из графиков на рис. 2 видно, что предел прочности при сжатии $\sigma_{\text{com}}^{\text{ult}}$ для образцов из ЭД-20 практически не зависит от дозы гамма-облучения и находится в диапазоне 135—145 МПа. Это позволяет сделать предварительный вывод о радиационной стойкости данного связующего в рамках указанных доз облучения. Отмеченное качество весьма характерно для эпоксидных полимеров, содержащих в своем составе ароматические кольца. При этом образцы, модифицированные МУНТ, как видно из экспериментов, в процессе радиационного воздействия несколько снижают характеристики прочности.

Иная картина наблюдается для эпоксидной смолы КДА. Значение $\sigma_{\text{com}}^{\text{ult}}$ образцов, изготовленных из ЭДТ-10П, изменяется в значительных пределах (от 135 до 280 МПа) в зависимости от вида модификации и превышает предел прочности образцов из ЭД-20 зачастую более чем на 50%. Была выявлена явно выраженная чувствительность материала к радиационному воздействию. При этом наибольшее упрочнение на-

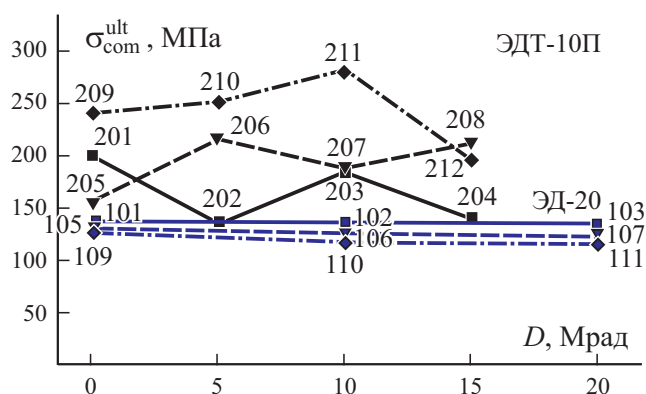


Рис. 2. Зависимость предела прочности при сжатии $\sigma_{\text{com}}^{\text{ult}}$ образцов эпоксидного связующего от дозы облучения D (цифры — номера образцов согласно табл. 1): (—■—) — исходные; (- -▼- -) — МУНТ-А; (-♦-♦-) — МУНТ-М.

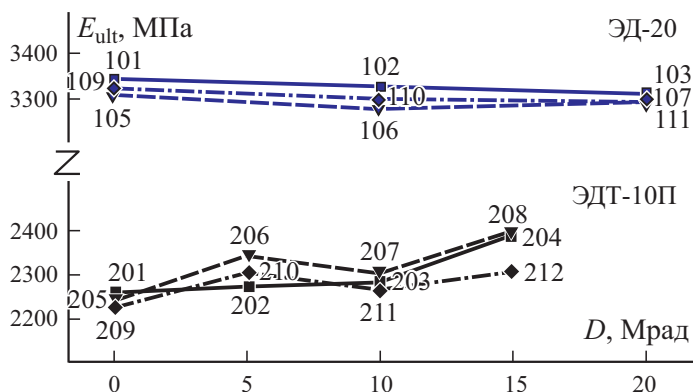


Рис. 3. Зависимость модуля упругости E_{ult} образцов эпоксидного связующего от величины D (цифры — номера образцов согласно табл. 1): (—■—) — исходные; (- -▼ -) — МУНТ-А; (-·-◆-·-) — МУНТ-М.

блюдается для образцов с МУНТ-М, обработанных гамма-квантами с дозой 10 Мрад.

На рис. 3 приведены результаты испытаний образцов на модуль упругости после их обработки гамма-квантами. Из данных рисунка видно, что модули упругости образцов из ЭД-20 практически не изменяются под воздействием гамма-излучения до дозы облучения 20 Мрад. Значения модулей упругости укладываются в интервал 3250—3340 МПа. Что касается образцов из ЭДТ-10П, то, как и в приведенном выше случае, для предела прочности здесь имеет место некоторое увеличение значений модуля упругости (примерно 10%, в абсолютных значениях — от 2240 до 2410 МПа). При этом значения E_{ult} образцов из ЭДТ-10П существенно меньше, чем образцов из ЭД-20 (примерно на 40%).

Эксперименты также показали, что при гамма-облучении образцов дозой свыше 20 Мрад возникает существенный спад физико-механических характеристик эпоксидных связующих. Подобный эффект также зафиксирован в [22] в экспериментах с облучением эпоксидного композита с наполнителем из цеолита на электронном линейном ускорителе ускоренными электронами при дозе свыше 10 Мрад. По химическому составу цеолит близок к базальту, что позволяет переносить на качественном уровне результаты экспериментов на исследуемые материалы. Наиболее вероятной причиной этого явления может быть деструкция молекулярных связей эпоксидной смолы, вызванная высокой дозой облучения. В связи с этим при модифицировании материала очень важно знать рациональные дозы облучения, при которых происходит рост прочностных свойств связующего. Из результатов, приведенных на рис. 2, видно, что при дозе облучения 15 Мрад образцов из ЭДТ-10П достигаются наибольшие в исследованном диапазоне радиационных доз значения модуля упругости.

Дальнейшее увеличение дозы облучения приводит к рискам деструкции молекулярных связей и, на взгляд авторов, является нецелесообразным.

Следует отметить, что введение многослойных углеродных нанотрубок с последующим гамма-облучением образцов из ЭДТ-10П в процессе испытаний дало положительный результат — рост предела прочности при сжатии в диапазоне доз облучения от 5 до 10 Мрад. Логично предположить, что основная причина заключается в использовании указанного связующего для данной композиции. Триэтаноламинтитанат содержит значительное количество атомов водорода, что способствует созданию в процессе облучения активных радикалов. Их взаимодействие определяет изменения в механическом поведении материала. Замечено, что монотонный рост модуля упругости при увеличении дозы облучения наблюдается только у исходных образцов (группы 201—204). Совместное влияние облучения и введения в материал МУНТ, по-видимому, имеет очень сложный характер и зависит от многих факторов, что обуславливает необходимость проведения дополнительных исследований.

Далее рассмотрим результаты испытаний на прочность модифицированного микропластика. Графики изменения разрывной нагрузки P_{ult} по результатам испытаний образцов из базальтопластика представлены на рис. 4. Как показали эксперименты, образцы из базальтового волокна имеют приемлемый разброс значений разрывной нагрузки (не более 8% от среднего значения по группе). Из данных рисунка следует, что введение МУНТ-А в образцы из базальта не дало существенных изменений ($\pm 3,5\%$). Облучение образцов, модифицированных МУНТ-М, показало незначительное относительно исходного варианта увеличение разрывной нагрузки (примерно на 4,5%).

Таким образом, облучение образцов из базальтового волокна гамма-излучением дозой 10 Мрад не выявило существенного изменения разрывной нагрузки для немодифицированных образцов и привело к

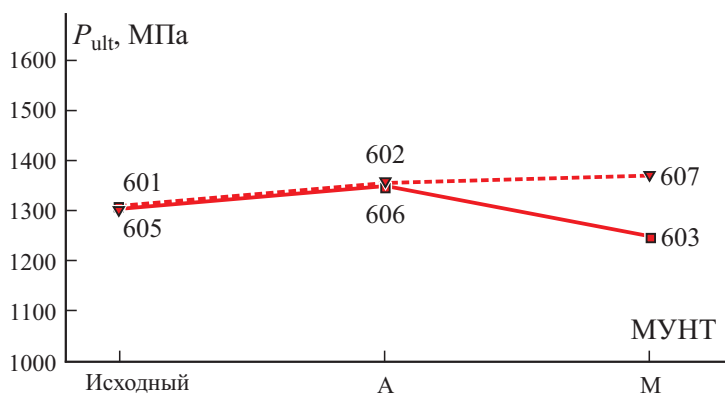


Рис. 4. Разрывная нагрузка P_{ult} исходных (■) и облученных ($D = 10$ Мрад, ▼) образцов из базальтопластика (цифры — номера образцов согласно табл. 2).

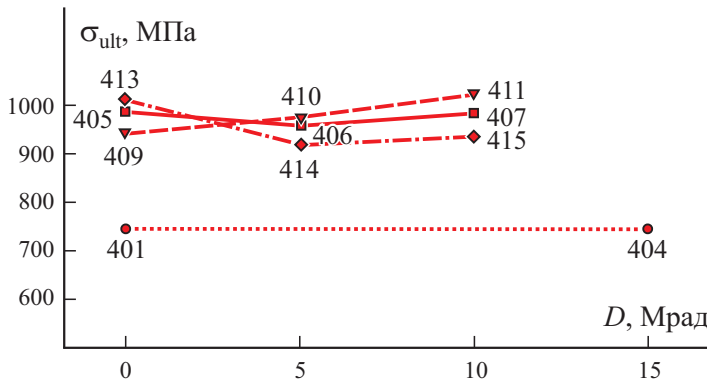


Рис. 5. Зависимость предела прочности σ_{ult} образцов из базальтокомпозита от величины D (цифры — номера образцов согласно табл. 4): (···●···) — ЭД-20; (—■—) — исходные с ЭДТ-10П; (- -▼- -) — МУНТ-А; (-·-◆-·-) — МУНТ-М.

её незначительному увеличению на 4—5% для образцов, модифицированных МУНТ-А и МУНТ-М.

Особый интерес представляют результаты испытаний на прочность комплексно модифицированных базальтокомпозитов. Графики изменения свойств ПКМ, изготовленных на основе базальтового волокна с разными связующими, приведены на рис. 5, 6.

Отметим, что в группах 402, 403, 408 и 412 наблюдали существенный разброс измеряемых характеристик от средних по группе значений (возможно, из-за нарушений технологии изготовления образцов). По результатам статистической обработки эти группы образцов были исключены из

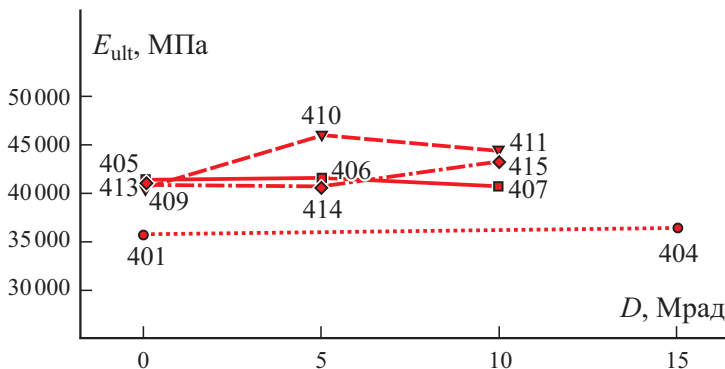


Рис. 6. Зависимость модуля упругости E_{ult} образцов из базальтокомпозита от величины D (цифры — номера образцов согласно табл. 4): (···●···) — ЭД-20; (—■—) — исходные с ЭДТ-10П; (- -▼- -) — МУНТ-А; (-·-◆-·-) — МУНТ-М.

анализа как искажающие реальные результаты исследований. Для остальных групп разброс данных не превышал 10%, что считали приемлемым.

Как следует из данных, приведенных на рис. 5, 6, в результате модификации МУНТ и гамма-облучения значения σ_{ult} образцов меняются незначительно, модуль упругости E_{ult} в группе образцов 411 вырос на 5%, а в группе 410 — на 10,5%.

Согласно результатам можно отметить следующее.

Образцы, выполненные из базальтопластика с использованием смолы ЭД-20, по величине предела прочности уступают образцам, изготовленным со связующим ЭДТ-10П, на 10—15%. Вместе с тем необходимо еще раз отметить неизменность прочностных характеристик образцов, изготовленных с использованием связующего из смолы ЭД-20 в рассматриваемом диапазоне доз облучения.

Модификация путем введения МУНТ-А (0,075%) и гамма-облучением 5—10 Мрад не даёт существенного увеличения прочностных характеристик рассмотренных базальтокомпозитов. Определенные положительные изменения относятся к модулю упругости. Уместно отметить, что гамма-облучение базальтового волокна приводит к разрыву напряженных валентных связей (Si—O, Al—O) с образованием вакансии и атома кислорода. Однако низкая подвижность возникших радикалов, по-видимому, не приводит к образованию в значимых количествах новых межмолекулярных связей, влияние которых было бы заметно в проведенных экспериментах. Не следует исключать из рассмотрения и процессы рекомбинации, восстанавливающие прежние связи.

Кроме того, анализ результатов испытаний кольцевых образцов базальтокомпозитов свидетельствует о необходимости обратить повышенное внимание на разработку и стабилизацию технологических процессов внедрения МУНТ в композитные материалы и строгий контроль за их выполнением, включая контроль равномерности объемного распределения МУНТ.

Заключение

По результатам испытаний первой группы образцов (смола ЭД-20) удалось установить целесообразный диапазон дозы гамма-облучения для дальнейших исследований стандартных образцов: 5—15 Мрад. Облучение дозой свыше 20 Мрад приводит к значительному разрушению молекулярных связей. При этом увеличение дозы облучения вместе с ростом модуля упругости обуславливает снижение прочности.

Введение в состав образцов смолы углеродных нанотрубок (МУНТ-М с массовым содержанием 0,15%) с последующим гамма-облучением дало положительный результат. Рост предела прочности при сжатии образцов из ЭДТ-10П относительно исходных (номинальных) образцов в диапазоне доз облучения 5 и 10 Мрад составил 25 и 40% соответственно.

Воздействие гамма-облучения $D = 10$ Мрад на исходные образцы из базальтопластика повышает прочность при разрыве образцов с МУНТ на 4—5%.

Предел прочности кольцевых образцов из базальтопластика со связующим ЭДТ-10П превосходит аналогичный показатель для образцов со связующим ЭД-20 на 10—15%.

Модификация введением МУНТ-А и гамма-облучением 5—10 Мрад увеличивает прочностные характеристики базальтокомпозитов. По сравнению с исходными образцами наблюдается рост предела прочности до 15% и модуля упругости — до 8%.

Проведенные исследования прочностных свойств модифицированного базальтокомпозита позволили получить исходную картину влияния факторов модификации, включая рациональный диапазон доз облучения и процент введения многослойных углеродных нанотрубок, на эффективность использования рассмотренного материала. Несомненно, полученные результаты могут быть отправной точкой для дальнейшего изучения с целью более глубокого понимания протекающих физико-механических процессов при создании новых композитных материалов на основе базальта.

Исследования проведены при финансовой поддержке Пермского края в виде гранта по проекту: “Модели, методы и цифровые технологии для создания функциональных композитных и полимерных материалов с помощью их обработки концентрированными потоками гамма-квантов в разных газовых средах” (Соглашение № С-26/581).

Благодарность. Авторы выражают благодарность профессору, д-ру техн. наук Г. И. Шайдуровой (ПНИПУ) и С. М. Никулину (УНИИКМ) за плодотворное обсуждение результатов исследований и участие в проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Б. Н. Современные материалы — основа инновационной модернизации России // *Металлы Евразии*. — 2012. — № 3. — С. 10—15.
2. Гуменюк Н. С и др. Применение композитных материалов в судостроении // *Современные наукоёмкие технологии*. — 2013. — № 8. — С. 116—117.
3. Weng D., Lee H. K., Levon K., Mao J., Scrivens W. A., Stephens E. B., Tour J. M. The influence of buckminsterfullerenes and their derivaties on polymer properties. // *Eur. Polym. J.* — 1999. — Vol. 35. — P. 867—878.
4. Юрков А. Л., Малахо А. П., Авдеев В. В. Углеродные футеровочные катодные материалы для получения алюминия электролизом — вопросы совершенствования свойств // *Новые огнеупоры*. — 2020. — № 1. — С. 9—13.
5. Шорникова О. Н., Максимова Н. В., Авдеев В. В. Углеродные материалы для электрохимических конденсаторов. — М.: Изд-во МГУ им. М. В. Ломоносова, 2010. — 52 с.

6. *Елецкий А. В.* Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе // Успехи физ. наук. — 2007. — Т. 177, № 3. — С.233—274.
7. *Shepilevsky E., Penyazkov O., Filatov S. et al.* Modification of materials by carbon nanoparticles // Solid State Phenomena. — 2018. — Vol. 271. — P. 70—75.
8. *Татаринцева О. С., Зимин Д. Е., Самойленко В. В.* Оптимизация рецептуры эпоксидного связующего для изготовления стекло- и базальтопластиковой арматуры // Ползунов. вестн. — 2013. — № 3. — С. 263—267.
9. *Татаринцева О. С., Зимин Д. Е., Самойленко В. В.* Влияние модификации на технологические и механические свойства эпоксиангидридного связующего // Механика композиц. материалов и конструкций. — 2015. — Т. 21, № 4. — С. 489—500.
10. *Старовойтова И. А.* Изучение физико-механических характеристик наномодифицированного базальтового ровинга и композитного материала на его основе // Изв. Казан. ГАСУ. — 2016. — № 3. — С. 217—222.
11. *Andrews R., Jacques D., Qian D., Rantell T.* Multiwall carbon nanotubes: synthesis and application // Acc. Chem. Res. — 2002. — Vol. 35. — P. 1008—1017.
12. *Раков В. Г.* Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии. — 2001. — Т. 70, вып. 10. — С. 934—973.
13. *Гинзбург Б. М., Туйчиев Ш., Рашидов Д., Табаров С., Иващенко П. И.* Влияние многостенных углеродных нанотрубок на деформационные кривые при растяжении полимерных аморфно-кристаллических термопластов // Письма в журн. техн. физики. — 2010. — Т. 36, вып. 17. — С.54—60.
14. *Виноградская Е. Л., Вдовина А. И., Перлова Н. А.* Влияние гамма-излучения на структуру и свойства полиэтилена. // Пласт. массы. — 1977. — № 1. — С. 107—117.
15. *Gerasimov G. Ya.* Radiation stability of carbon nanostructures // J. Eng. Phys. Thermophys. — 2010. — Vol. 83, No. 2. — P. 393—400.
16. *Зимин Д. Е.* Наномодификация эпоксидного связующего для создания базальтопластика с улучшенными эксплуатационными свойствами // Ползунов. вестн. — 2013. — № 3. — С. 282—285.
17. *Tatarintseva O. S., Zimin D. E., Khodakova N. N.* The role of surface effects at the filler—binder in the forming of the mechanical characteristics of plastics / Int. Polym. Sci. Technol. — 2014. — Vol. 41, Iss. 5. — P. 17—20.
18. *Кадыкова Ю. А., Бредихин П. А., Арзамасцев С. В., Калганова С. Г.* Комплексно-модифицированные базальтопластики // Вестн. Воронеж. ГУИР. — 2018. — Т. 80, № 2. — С. 297—301.
19. *Онискив В. Д., Столбов В. Ю., Хатямов Р. К.* Об одной задаче управления процессом гамма-облучения полиэтиленов // Прикл. математика и вопр. управления. — 2019. — № 3. — С. 119—130.
20. *Oniskiv V., Stolbov V., Oniskiv L.* Optimization of the processing of functional materials using gamma irradiation // Adv. Intel. Systems Comput. — 2020. — Vol. 114. — P. 489—498.
21. *Лебедев М. П.* Наномодификация базальтокомпозитов для условий Арктики // Тр. VII Евраз. симп. по проблемам надёжности материалов и машин для регионов холодного климата, 10—12 декабря, 2014. — С. 198—205.
22. *Пронина А. Е., Мельникова Т. В., Назаренко О. Б.* Влияние радиационной обработки на свойства эпоксидных композитов, наполненных природным цеолитом // Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине: Сб. тез. докл. 9-й Международ. науч.-практ. конф. — Томск, 2019. — С.67.
23. *Оснос М. С., Оснос С. П.* Базальтовые непрерывные волокна — основа для создания новых промышленных производств и широкого применения армирующих и композитных материалов // Композит. мир. — 2019. — № 1. — С. 58—65.

24. *Jinxue Guo, Yuguo Li, Shengwei Wu and Wenxin Li*. The effects of gamma-irradiation dose on chemical modification of multi-walled carbon nanotubes // *Nanotechnology*. — 2005. — Vol. 16, No. 10. — P. 2385.

25. *Anson-Casaon A., Puertolas J. A., Pascual F. J. et al.* The effect of gamma-irradiation on few-layered graphene materials // *Appl. Surface Sci.* — 2014. — Vol. 301. — P. 264—272.

26. *Жарикова Е. Ф., Очертянова Л. И., Василенко И. В. и др.* Новый магнитный материал на основе модифицированных многослойных углеродных нанотрубок и производных железа // *Изв. РАН. Сер. хим.* — 2013. — № 3. — С. 645.

Поступила в редакцию 10.02.2021

Окончательный вариант поступил 18.08.2021

Received Feb. 2, 2021 (Aug. 18, 2021)
