

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)»

На правах рукописи



КОСЕНКО ЕКАТЕРИНА АЛЕКСАНДРОВНА

**ВОЛОКНИСТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ С ДВУХФАЗНОЙ СХЕМОЙ
АРМИРОВАНИЯ**

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (технические науки)

диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:
профессор РАН, д.т.н., профессор
Баурова Н.И.

Москва – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДУЕМОГО ВОПРОСА.....	17
1.1. Перспективы применения ПКМ при производстве изделий машиностроения.....	17
1.2. Методы оптимизации состава ПКМ и технологии их формования.....	22
1.3. Особенности механизма разрушения ПКМ на основе волокнистых наполнителей.....	28
1.4. Методы повышения эксплуатационных характеристик эпоксидных матриц волокнистых ПКМ.....	36
1.5. Перспективы применения в составе ПКМ материалов жидкой фазы.....	42
1.6. Органические материалы, позволяющие создать ПКМ с жидкой фазой армирования.....	44
1.7. Выводы по 1 главе	49
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	51
2.1. Объекты исследований.....	51
2.2. Методы исследований.....	56
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАТЕРИАЛОВ ЖИДКОЙ ФАЗЫ НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ЭПОКСИДНЫМ СВЯЗУЮЩИМ.....	67
3.1. Реокинетические исследования эпоксидного связующего при использовании в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового герметика.....	67
3.2. Исследование кинетики процесса взаимодействия связующего с материалами жидкой фазы методом ИК-спектроскопии.....	78
3.3. Оценка влияния количества материала жидкой фазы на адгезионную прочность системы эпоксидная матрица – элементарное волокно.....	81
3.4. Выводы по 3 главе	87

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПКМ С ДВУХФАЗНОЙ СХЕМОЙ АРМИРОВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕЕ ВЛИЯНИЯ НА ПРОЧНОСТЬ И ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ	89
4.1. Разработка технологии изготовления ПКМ с двухфазной схемой армирования.....	89
4.2. Изучение структуры волокнистых ПКМ с двухфазной схемой армирования	94
4.3. Разработка методики идентификации количества материала жидкой фазы в ПКМ.....	96
4.4. Исследование влияния схем армирования материалом жидкой фазы на прочность эпоксидного материала.....	107
4.5. Оценка температур стеклования ПКМ, армированных материалом жидкой фазы.....	115
4.6. Выводы по 4 главе	117
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ И КОЛИЧЕСТВА МАТЕРИАЛА ЖИДКОЙ ФАЗЫ НА ПРОЧНОСТЬ ПКМ ПРИ СТАТИЧЕСКИХ И УДАРНЫХ НАГРУЗКАХ.....	120
5.1. Оценка влияния химической природы и количества материала жидкой фазы на прочность ПКМ при растяжении при различных температурах	120
5.2. Модель устойчивости ПКМ с двухфазной схемой армирования.....	126
5.3. Оценка влияния химической природы и количества материала жидкой фазы на прочность ПКМ при ударных нагрузках при различных температурах.....	129
5.4. Оценка модулей упругости и потерь ПКМ, армированных материалом жидкой фазы.....	133
5.5. Выводы по 5 главе	138
ГЛАВА 6. МОДЕЛИРОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ПКМ С ДВУХФАЗНОЙ СХЕМОЙ АРМИРОВАНИЯ И ОПТИМИЗАЦИЯ МАТЕРИАЛА ЖИДКОЙ ФАЗЫ.....	141

6.1. Разработка модели углепластика с двухфазной схемой армирования.....	141
6.2. Исследование влияния упругих характеристик материала жидкой фазы на напряженно-деформированное состояния углепластика.....	149
6.3. Многокритериальная оптимизация материала жидкой фазы с использованием метода идеальной точки.....	155
6.4. Многокритериальная оптимизация материала жидкой фазы с использованием метода равномерной оптимизации.....	158
6.5. Выводы по 6 главе	162
ГЛАВА 7. ОЦЕНКА ДЛИТЕЛЬНОЙ ПРОЧНОСТИ ПКМ С ДВУХФАЗНОЙ СХЕМОЙ АРМИРОВАНИЯ.....	163
7.1. Оценка длительной прочности углепластика с двухфазной схемой армирования при растяжении.....	163
7.2. Моделирование напряженно-деформированного состояния ПКМ при изгибе в условиях действия динамических нагрузок.....	167
7.3. Оценка длительной прочности углепластика с двухфазной схемой армирования при изгибе.....	169
7.4. Исследование влияния материала жидкой фазы на обрабатываемость ПКМ лезвийным инструментом.....	172
7.5. Оценка технико-экономической эффективности применения ПКМ с двухфазной схемой армирования.....	174
7.6. Выводы по 7 главе.....	185
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	188
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	194
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Акт о внедрении результатов диссертационной работы на предприятии ЗАО «Универсал-Аэро».....	226
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Акт о внедрении результатов диссертационной работы в учебный процесс ФГБОУ ВО «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)».....	227

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко применяются в различных отраслях промышленности, в том числе в машиностроении, авиастроении, автомобилестроении, при производстве изделий ракетно-космической техники, что связано с уникальным комплексом их физико-механических свойств и высокой весовой эффективностью.

Традиционно в качестве связующих при производстве деталей из стекло- или углепластиков используются эпоксидные материалы, для которых характерны уникальные технологические свойства, что позволяет проводить процесс отверждения конструкций из ПКМ в широком диапазоне температур. Еще одним бесспорным преимуществом эпоксидных связующих является их высокая адгезия к подавляющему большинству материалов, включая армирующие наполнители. Для эпоксидных матриц также характерна низкая пористость и усадка, высокая химическая стойкость к длительному воздействию различных рабочих сред (топлива, масла и др.). Однако ПКМ на основе эпоксидных матриц отличаются высокой хрупкостью, в том числе при длительном воздействии знакопеременных нагрузок.

В качестве армирующих материалов, особенно при производстве деталей из углепластиков на основе эпоксидных связующих, широкое распространение получили однонаправленные ленты. Прочность таких ПКМ максимальна при нагружении вдоль оси волокна, однако вязкость разрушения таких углепластиков низкая, поскольку она полностью определяется свойствами матрицы. Если же растяжение ПКМ происходит под углом к оси волокна, то помимо продольного растяжения, появляются поперечно-растягивающие и сдвиговые напряжения, что приводит к быстрому разрушению волокнистых композитов на основе эпоксидной матрицы. Такие ПКМ, вследствие высокой анизотропии, обладают низкой

стойкостью к растрескиванию, что приводит к быстрому повреждению не только эпоксидной матрицы, но и межфазной границы.

Для снижения хрупкости в состав эпоксидных материалов вводят различные модификаторы, в частности теплостойкие термопласты, которые позволяют повысить межслоевую вязкость разрушения ПКМ и стойкость к ударным нагрузкам. Однако высокие значения динамической вязкости таких гибридных связующих приводят к серьезным технологическим проблемам, что затрудняет дальнейший рост производства деталей и изделий из ПКМ и снижает успешное замещение ими традиционных конструкционных материалов.

Расширение областей применения ПКМ требует, с одной стороны, разработки их принципиально новых составов, которые бы по своей структуре приближались к природоподобным материалам, например, древесине, являющейся природным композитом, для которой характерна высочайшая усталостная прочность. С другой стороны, необходимо обеспечить использование традиционных технологий при формовании деталей из этих материалов, что позволит не повышать себестоимость новых изделий и сделает возможным использование имеющегося огромного опыта проектирования и производства композитных конструкций. Все это позволит повысить конкурентоспособность отечественного машиностроения на мировом рынке за счет более высокой надежности продукции и низкой себестоимости.

Одним из перспективных направлений развития композитного материаловедения и рынка ПКМ является расширение температурного диапазона эксплуатации изделий, что является крайне актуальным в условиях наращивания темпов освоения Российской Федерацией Арктической зоны и достижения целей государственной политики Российской Федерации в Арктике. Создание ПКМ, приближающихся по своей структуре к природоподобным материалам, позволит получать композиты, в которых не происходит накопление дефектов во время деформации, в том числе при длительном воздействии отрицательных температур, что обеспечит конструкциям из таких материалов высокую надежность.

Таким образом, разработка совокупности технологических решений, направленных на создание теоретических основ проектирования и производства высокоэффективных материалов на основе волокнистых наполнителей и эпоксидных матриц, построенных по принципу природоподобных материалов, и технологий формования из них деталей, является актуальной межотраслевой проблемой в области технологии переработки полимерных композитов, имеющей важное хозяйственное значение.

Степень разработанности темы. Большое внимание ПКМ и современным технологиям их переработки в своих работах уделяют представители ведущих отечественных научных школ под руководством академиков РАН Берлина А.А., Васильева В.В., Каблова Е.Н., член-корреспондента РАН Ковальчука М.В. и др. Большой вклад в изучение механизмов разрушения ПКМ внесли такие ученые как Васильев В.В., Баженов С.Л., Болотин В.В., Думанский А.М., Качанов Л.М., Кульков А.А., Новичков Ю.Н., Морозов Е.М., Мухелишвили Н.И., Партон В.З., Полилов А.Н., Овчинский А.С., Ошмян В.Г., Работнов Ю.Н., Черепанов Г.П., Фудзии Т., Дзак М., Gordon J.E., Cook J. и др. Однако они ограничились традиционными олигомерными и полимерными связующими, что не позволило создать ПКМ со структурами природоподобных материалов.

Изучению закономерностей направленного регулирования свойств полимерных связующих и теоретическим основам адгезионного взаимодействия в системе «волокно – полимерная матрица» посвящены работы Берлина А.А., Баженова С.Л., Бартенева Г.М., Горбаткиной Ю.А., Горбуновой И.Ю., Иржака В.И., Кербера М.Л., Липатова Ю.С., Нелюба В.А., Розенберга Б.А., Чернина И.З., Смехова Ф.М., Жердева Ю.В. и др. Вопросам биомеханики волокнистых композитов, направленных на изучение природоподобных материалов с управляемой структурой, посвящены работы Бауровой Н.И., Берлина А.А., Полилова А.Н., Татуся Н.А., Gordon J.E., Cook J. и др. Однако ими не предложены эффективные конструкторско-технологические решения для промышленного производства ПКМ, в составе которых, наряду с традиционной эпоксидной

матрицей, также присутствует материал жидкой фазы, позволяющий обеспечить высокую усталостную прочность, характерную для природных материалов.

Все это не позволило создать научно-обоснованную систему управления параметрами структуры композитов и свидетельствует о необходимости развития теории проектирования ПКМ с природоподобной структурой и разработки научно-обоснованных технологических основ производства волокнистых композитов с двухфазной схемой армирования, что обеспечит повышенную прочность в зоне действия внешних нагрузок, в том числе при воздействии отрицательных температур.

Цель работы заключается в разработке научных основ и комплексных решений технологических задач, направленных на создание ПКМ с двухфазной схемой армирования и технологии производства из них деталей, отличающихся высокой долговечностью при действии статических и динамических нагрузок, в том числе при низких отрицательных температурах.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие научно-технические **задачи**:

1. Изучить закономерности взаимодействия между эпоксидным связующим и материалами, используемыми в качестве жидкой фазы.
2. Исследовать влияние количества материала жидкой фазы и его химической природы на прочностные характеристики ПКМ с двухфазной схемой армирования в условиях действия статических и ударных нагрузок.
3. Исследовать влияние схемы армирования материалом жидкой фазы на прочностные и адгезионные характеристики эпоксидного материала.
4. Разработать методику многокритериальной оптимизации материала жидкой фазы в ПКМ.
5. Разработать модель ПКМ с двухфазной схемой армирования и исследовать его напряженно-деформированное состояние.
6. Исследовать влияние химической природы материала жидкой фазы на длительную прочность ПКМ с двухфазной схемой армирования.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

Разработаны научные основы проектирования составов композиционных материалов и технологии получения из них изделий, заключающиеся в том, что наряду с традиционными волокнистыми материалами в качестве армирующего состава в структуре композита с предельно высокой анизотропией используется мономерный (олигомерный или эластомерный) материал, обеспечивающий формирование промежуточного слоя пониженной прочности, что обеспечивает локальное изменение прочностных и деформационных свойств ПКМ в зоне действия внешних нагрузок, подавляет нежелательные механизмы разрушения, что позволило создать ПКМ с регулируемой жесткостью, обеспечивающие получение ранее недостижимых сочетаний свойств: высокой прочности при ударном и статическом нагружении в условиях низких отрицательных температур, при длительном воздействии циклических растягивающих и изгибных нагрузок.

1. Установлены гипотезы разрушения ПКМ на основе волокнистых армирующих материалов и эпоксидной матрицы в зависимости от характера нагрузок и химической природы материала жидкой фазы:

1.1. использование в качестве материалов жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового герметика приводит к уменьшению остаточных напряжений, повышает релаксационные свойства ПКМ и снижает жесткость межфазной границы «элементарное волокно-эпоксидная матрица»;

1.2. использование в качестве материала жидкой фазы синтетического воска приводит к увеличению жесткости ПКМ в условиях воздействия отрицательных температур и не позволяет улучшить его релаксационные характеристики.

2. Установлены реокинетические зависимости между эпоксидным связующим, содержащим в своем составе материал жидкой фазы, и его химической природой, что позволило установить полное отсутствие химического и межмолекулярного взаимодействия между эпоксидным связующим и материалами жидкой фазы: силиконовым герметиком и диметакрилатом триэтиленгликоля.

3. Установлены причинно-следственные связи между химической природой, количеством материала жидкой фазы и свойствами ПКМ, заключающиеся в том,

что наибольшие значения прочности получены при малом (5 мас. ч.) содержании материала жидкой фазы.

4. Установлены причинно-следственные связи между технологией армирования материалом жидкой фазы и свойствами ПКМ, заключающиеся в том, что наибольшие значения прочности получены для тех схем армирования, в которых материал жидкой фазы располагается под углами 0 и +45° по отношению к прикладываемой нагрузке.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость:

1. Разработана методика многокритериальной оптимизации определения химического состава материала жидкой фазы, что позволило учесть влияние температуры, статических и динамических нагрузок.

2. Разработана модель ПКМ с двухфазной схемой армирования материалом жидкой фазы и предложена методика оценки его напряженно-деформированного состояния.

3. Установлена гипотеза накопления повреждений в нагруженных ПКМ с двухфазной схемой армирования, в том числе при действии ударных и циклических нагрузок, в зависимости от химического состава и количества материала жидкой фазы.

4. Установлены закономерности влияния схемы армирования материалом жидкой фазы на механические характеристики ПКМ в условиях статического и динамического нагружения.

5. Разработаны теоретические основы управления структурой и свойствами ПКМ в условиях длительного воздействия отрицательных температур и динамических нагрузок.

Практическая значимость:

1. Разработан технологический регламент формования деталей из ПКМ с двухфазной схемой армирования по технологии вакуумного формования с использованием диметакрилата триэтиленгликоля в качестве материала жидкой фазы. На разработанную технологию получен патент на изобретение.

2. Разработан оптимальный состав материала жидкой фазы с учетом требований к статической и динамической прочности ПКМ.

3. Разработаны оптимальные схемы армирования материалом жидкой фазы в условиях воздействия статических и динамических нагрузок.

4. Разработана методика идентификации количества и распределения материала жидкой фазы в ПКМ. На разработанный метод получен патент на изобретение.

5. Разработаны методики и методы оценки прочности ПКМ при изгибе в условиях статического и динамического нагружения. На разработанные методы получены патенты на изобретение.

6. Результаты теоретических и экспериментальных исследований внедрены на предприятии ЗАО «Универсал-Аэро» при производстве авиационного и аэродромного оборудования и в учебный процесс ФГБОУ ВО «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)».

Методология и методы исследования

Методологические основы исследований – методы статистического анализа результатов экспериментальных исследований, методы имитационного и численного моделирования напряженно-деформированного состояния полимерных композиционных материалов с двухфазной схемой армирования, методы многокритериальной оптимизации материала жидкой фазы в ПКМ с двухфазной схемой армирования, методы механических испытаний композиционных материалов.

В качестве объекта исследования в работе использовано эпоксидное связующее ЭД-20 и аминный отвердитель ПЭПА и их импортные аналоги: смола Elan-TechEC 57 и отвердитель W61, эпоксидное связующее Epolam 2017, смола EPR 320 и отвердитель EPH 943, эпоксидное связующее Araldite LY 8615 с отвердителем Aradur 8615, эпоксидная смола марки L с отвердителем EPH 161. В качестве материалов жидкой фазы эпоксидной матрицы использованы диметакрилат триэтиленгликоля, силиконовый герметик и синтетический воск. Изготовление образцов волокнистых ПКМ с двухфазной схемой армирования

осуществлялось по препреговой технологии вакуумформованием на основе углеродной ленты и ткани: ткань саржевого плетения GG 200T A-38-3K-200 tex; биаксиальная углеродная ткань марки 12K-1270-410 (+45°/-45°), биаксиальная углеродная ткань марки Angeloni CBX-300 и однонаправленная лента FibArmTape-230/300. В качестве армирующего материала также использована биаксиальная базальтовая ткань БТ400 (0/90°).

Исследование влияния материалов жидкой фазы на кинетику процесса взаимодействия с эпоксидным связующим осуществлялось на основании реокинетических исследований с помощью реометра MCR702 и вискозиметра CAP 2000 Brookfield, методом ИК-спектроскопии с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet iS10 и термогравиметрического анализатора TG 209F1 Libra, а также путем оценки изменения работы разрушения методом pull-out с применением оборудования Textechno FAVIMAT+.

Анализ структуры ПКМ с двухфазной схемой армирования осуществлялся с помощью рентгеновского микротомографа марки SkyScan 1172, микровизора VizoMET-221 и цифрового микроскопа Eakins HDMI 1080P.

Идентификация материала жидкой фазы в структуре ПКМ осуществлялась с помощью специально разработанной и запатентованной методики (патент РФ 2763987) с помощью тепловизора Testo 875-1i.

Механические испытания ПКМ с двухфазной схемой армирования на растяжение и изгиб осуществлялись с помощью испытательной машины УТС 110М-50 с использованием системы температурных испытаний СТИ ТС 3.

Выдержка образцов перед низкотемпературными механическими испытаниями осуществлялась в климатической камере КМН-64S, в камере PozisFH-258-1, жидкостном криостате LOIP FT-311-80.

Испытания на ударную прочность осуществлялись по методу Шарпи с применением копра маятникового Testsystems TСКМ-300.

Испытания по определению прочности при межслоевом сдвиге осуществлялись методом короткой балки.

Оценка температур стеклования ПКМ с двухфазной схемой армирования выполнялась методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью дифференциально-сканирующего калориметра DSC 204 F1 (Phoenix® NETZSCH-GERÄTEBAU GmbH).

Исследование упругих свойств ПКМ с двухфазной схемой армирования осуществлялось методом динамического механического анализа (ДМА) с помощью динамомеханического анализатора DMA 242 EArtemis.

Моделирование напряженно-деформированного состояния ПКМ с двухфазной схемой армирования осуществлялось в модуле Static Structural конечно-элементного пакета Ansys Mechanical версии 2019R3. Моделирование динамических нагрузок проводили на образце углепластика в программе ANSYS, Transient Structural.

Испытания по определению усталостной прочности ПКМ с двухфазной схемой армирования выполнялись методом циклического растяжения и изгиба. Испытания на циклическое растяжение выполнялись с помощью универсальной испытательной машины Zwick Z 100. Испытания на циклический изгиб выполнялись с помощью специально разработанной испытательной машины (патент РФ 2788917) и испытательной машины УТС 110М-50.

Оценка влияния материала жидкой фазы на обрабатываемость ПКМ осуществлялась путем исследования изменения шероховатости поверхности реза с помощью профилометра модели 130 (степень точности 1).

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты реокинетических исследований эпоксидного связующего, в состав которого в качестве материала жидкой фазы введен диметакрилат триэтиленгликоля или силиконовый герметик.

2. Результаты комплексных экспериментальных исследований адгезионных, механических и упругих свойств ПКМ с двухфазной схемой армирования в условиях воздействия комнатных и низких отрицательных температур.

3. Результаты многокритериальной оптимизации состава ПКМ с двухфазной схемой армирования.

4. Результаты моделирования напряженно-деформированного состояния углепластиков с двухфазной схемой армирования.

5. Принципы создания ПКМ с двухфазной схемой армирования и технология формования из них конструкций, отличающихся высокой усталостной прочностью и уникальным комплексом свойств.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обеспечена согласованием результатов теоретических и экспериментальных исследований, полученных при проведении испытаний большого количества образцов с использованием современного оборудования, методов статистической обработки, методов оптимизации и численных методов оценки напряженно-деформированного состояния (НДС).

Диссертационная работа выполнена в рамках Государственного Задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации №FSFM-2020-0011 на тему «Создание методологических основ разработки конструкционных и ремонтных материалов для использования в условиях Арктики».

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях, семинарах, форумах и научных школах:

– Всероссийские научно-технические конференции «Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения» (ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», г. Москва, 2017, Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», г. Москва, 2021 и 2023 гг.);

– Международные научно-методические и научно-исследовательские конференции МАДИ (МАДИ, г. Москва, 2017, 2018, 2020 - 2023 гг.);

– Всероссийская научно-техническая конференция «Фундаментальные и прикладные исследования в области создания клеев, клеевых связующих и клеевых

препрегов» (ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», 2018 г.);

– Международные форумы «Ключевые тренды в композитах: наука и технологии», (МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва, 2019, 2021 и 2022 гг.);

– International conference on modern trends in manufacturing technologies and equipment, ICMТMTE 2020 (Sevastopol, 2020);

– Advances in composites science and technologies 2020, ACST 2020 (Moscow, 2020);

– IV Международная молодежная конференция «Новые материалы, подходы и технологии проектирования, производства и эксплуатации ракетно-космической техники» (МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва, 2020 г.);

– Всероссийская научно-техническая конференция, посвященная 90-летию со дня рождения профессора, д.т.н., Б.В. Перова «Полимерные композиционные материалы нового поколения для гражданских отраслей промышленности» (ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», г. Москва, 2020 г.);

– Международные научно-технические конференции «Интерстроймех-2020» (СамГТУ, г. Самара, 2020 г.) «Интерстроймех-2021»; (МИСИ-МГСУ, г. Москва, 2021 г.) и «Интерстроймех-2022» (ЯГТУ, г. Ярославль, 2022 г.);

– Intelligent Manufacturing and Materials, organized by Sevastopol State University with support from the National University of Science and Technology «MISIS» (Yalta, 2021 г.);

– Международная конференция с участием молодых ученых «Наука и техника в дорожной отрасли» (МАДИ, г. Москва, 2021 г.);

– Всероссийские научные конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, 2021 и 2023 гг.);

- Международные научно-практические конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, КБР, п. Энгельс, 2022 и 2023 гг.);
- International Scientific and Practical Conference «Environmental Risks and Safety in Mechanical Engineering» (ERSME-2023) (Rostov-on-Don, 2023);
- IV Международная научно-техническая конференция «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырье, технологии» (НИИ химии и технологии полимеров им. академика В.А. Каргина, г. Дзержинск Нижегородской области, 2023 г.);
- Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности» (Белорусско-Российский университет, Республика Беларусь, г. Могилев, 2023 г.).

Публикации

Основное содержание диссертации отображено в 62 научных работах, из них 34 работы опубликованы в изданиях, входящих в «Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук и доктора наук» из них 24 статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus. По результатам работы получено 4 патента.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 227 страницах, включает 77 рисунков, 40 таблиц. Список литературы содержит 269 наименований. Приложения представлены на 2 страницах.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДУЕМОГО ВОПРОСА

1.1. Перспективы применения ПКМ при производстве изделий машиностроения

В условиях растущих требований к надежности и функциональности наземных транспортно-технологических машин, проблема снижения металлоемкости изделий машиностроения с обеспечением их долговечности в различных условиях эксплуатации является весьма актуальной для инновационного развития машиностроительной отрасли. Одним из путей снижения металлоемкости изделий машиностроения и повышения их эксплуатационных показателей является замещение металлических деталей на детали, изготовленные из полимерных композиционных материалов (ПКМ), которые в настоящее время на международном и российском рынке получили наибольшее распространение [75].

ПКМ – это материалы с широкими технологическими возможностями, обладающие высокими значениями удельной прочности и жесткости, усталостной долговечности, малым температурным коэффициентом линейного расширения и способные к эксплуатации в достаточно широком диапазоне температур [1, 18, 33, 34, 58, 139, 153, 171, 172]. Совокупность комплекса свойств ПКМ открывают широкие возможности как для совершенствования существующих конструкций самого разнообразного назначения, так и для разработки новых конструкций и технологических процессов [18, 19, 34, 119, 200].

Объем мирового рынка ПКМ в 2019 году в натуральном выражении по разным оценкам составил ~12 млн. т. Совокупный среднегодовой рост прогнозируется в диапазоне 4...7,7% (рисунок 1.1) [59].

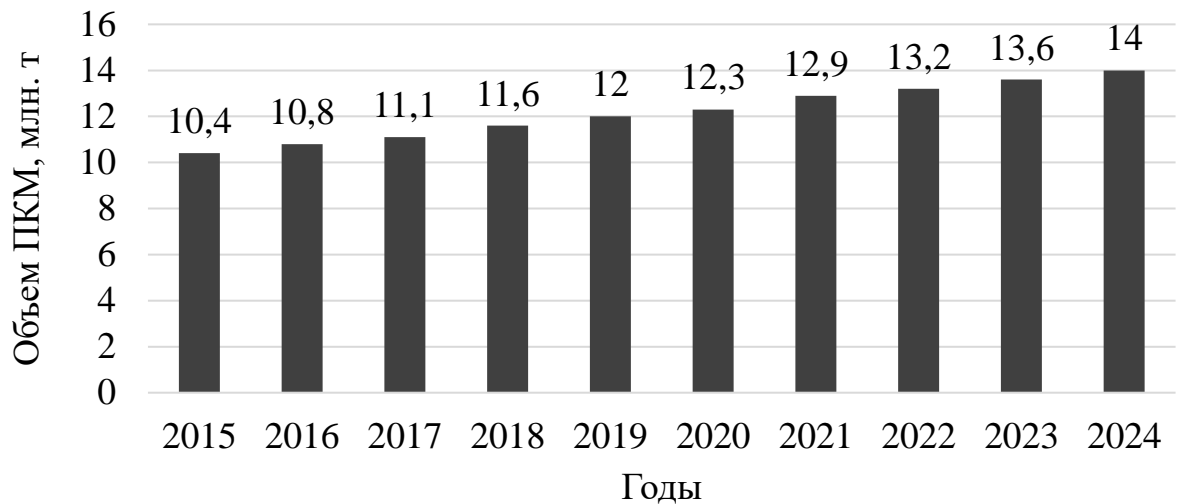


Рисунок 1.1 – Оценка мирового рынка ПКМ [59]

В настоящее время ПКМ находят применение при производстве как мелких, но конструктивно сложных и ответственных деталей, так и крупногабаритных корпусных деталей, несущих значительные нагрузки [200, 201]. Опыт создания из ПКМ многочисленных деталей: корпусов, кузовов, рам, кабин, рессор, топливных баков, ободьев колес и пр. доказывает широкие возможности применения композитов в области машиностроения [201].

На долю транспортного машиностроения приходится ~28% объема ПКМ. В Российской Федерации в натуральном выражении на долю транспортного машиностроения приходится ~15 тыс. т. главным образом при производстве автомобилей «КамАЗ», LADA, модернизированной техники «Кировец» серии К-744Р, «Урал Next» [59, 201]. Научно-производственное объединение «Урал» (г. Челябинск, Россия) для завода «КамАЗ» поставляет 20 наименований деталей, выполненных из углепластика (одной из таких деталей является баллон высокого давления для автомобилей, работающих на газовом топливе). В Российской Федерации выпускаются многоосные колесные машины высокой проходимости, такие как ЗИЛ-БАЗ-135 с кабиной, мотоотсеком и облицовкой из композиционных материалов и плавающая колесная машина ЗИЛ-1Э5П с несущим (безрамным) корпусом из композитов [201]. Внедрение современных ПКМ позволит повысить конкурентоспособность отечественного машиностроения, эффективность и

экологичность эксплуатации машин, обеспечит переход отрасли машиностроения к передовым интеллектуальным производственным технологиям, новым материалам и способам конструирования.

В Российской Федерации ведется активная работа по внедрению композиционных материалов в различные отрасли народного хозяйства, что отражено в ряде государственных и отраслевых программ. Важным направлением реализации Государственной программы Российской Федерации «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности» (утверждена постановлением Правительства Российской Федерации от 15 апреля 2014 года № 328 (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 12 ноября 2021 года № 1933) является обеспечение технологического развития отечественной промышленности на основе создания и внедрения прорывных, ресурсосберегающих, экологически безопасных промышленных технологий для производства конкурентоспособной наукоемкой продукции. Однако решение данных задач затрудняет ряд технических, технологических, экологических, организационных и экономических факторов (рисунок 1.2) [54].

В настоящее время в Российской Федерации производством ПКМ занимаются более 100 предприятий [59]. Разработку современных ПКМ активно осуществляют ученые ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ) Российской Федерации» [75, 79, 80, 160-162, 190], ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» [11, 12, 203], ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана» [51, 52, 134, 145-147, 198, 214, 215, 226, 249-257], РХТУ им. Д.И. Менделеева [8, 15, 82, 86-88, 127, 140, 157, 173, 174, 188, 189, 207, 209, 213, 225] и др., а также ученые ведущих научных и технологических университетов Японии, США, Канады, Китая и Западной Европы [229, 230, 247, 248, 262-265].

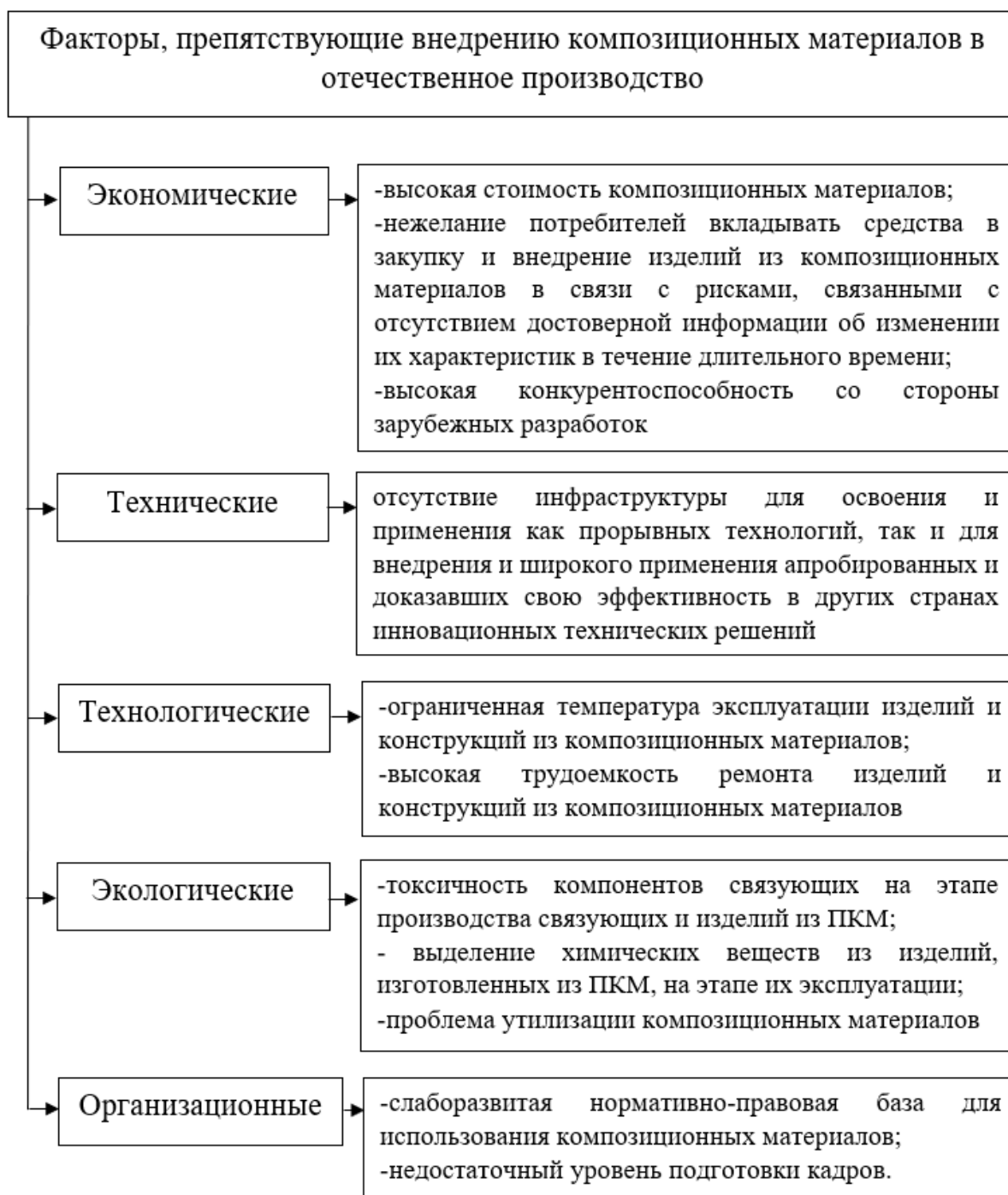


Рисунок 1.2 – Факторы, препятствующие внедрению композиционных материалов в отечественное производство [54]

Активное освоение Российской Федерацией Арктической зоны [37, 38, 164] накладывает дополнительные требования к эксплуатации изделий машиностроения из ПКМ. Одним из путей выполнения задач в сфере науки и

технологий в интересах освоения Арктики, представленном в Стратегии развития Арктической зоны Российской Федерации и обеспечения национальной безопасности на период до 2035 года (утверждена Указом Президента Российской Федерации от 26 октября 2020 года №645), является обеспечение создания новых функциональных и конструкционных материалов, необходимых для осуществления хозяйственной деятельности в арктических условиях, разработка наземных транспортных средств и авиационной техники для работы в природно-климатических условиях Арктики.

Суровость арктического климата, негативным образом сказывающаяся на долговечности конструкционных материалов, характеризуется одновременным действием таких факторов как: значительные годовые перепады температуры в континентальной зоне (от -60 до $+40^{\circ}\text{C}$), сильные ветровые нагрузки, высокая влажность в морской зоне, оледенение и налипание снега, высокая солнечная радиация и др. [13, 37, 38]. В таких условиях основным конструкционным материалом – сталь – проявляет хладноломкость, что приводит к разрушению технических средств. Несмотря на то, что в настоящее время научно-технические проблемы устранения хладноломкости решены путем специального легирования и термомеханической обработки, решение проблемы инициации коррозии металлов, остается одной из актуальных задач [37, 38].

ПКМ являются коррозионностойкими конструкционными материалами, однако действие климатических факторов Арктической зоны приводит к их деградации по свойствам и строению [38]. Поэтому температурная зависимость свойств ПКМ должна быть известной и учитываться на стадии проектирования изделий [13]. Таким образом, в условиях расширения номенклатуры и роста объемов деталей при производстве наземных транспортно-технологических средств, создание ПКМ стойких к погодно-климатическим факторам Арктической зоны является перспективным научно-практическим направлением, а эффективная разработка составов ПКМ требует применения современных методов оптимизации.

1.2. Методы оптимизации состава ПКМ и технологии их формирования

При проектировании ПКМ, отвечающих комплексу заданных эксплуатационных и технологических требований, исследователи сталкиваются с задачей поиска компромисса, т.к. улучшение показателей одной группы свойств чаще всего приводит к ухудшению другой [25]. Например, повышение теплостойкости полимерной матрицы приводит к снижению деформационных характеристик ПКМ [25]. Авторы работы [25] выделяют три группы свойств, находящихся в противоречии. К первой группе относятся прочность, жесткость, теплостойкость; ко второй – пластичность, вязкость разрушения, ударная вязкость; к третьей – перерабатываемость, технологичность. Для удовлетворения требований к свойствам этих групп, прибегают к различным методам, например, к созданию полиматричных и полиармированных ПКМ.

Для определения характеристик композита y , широкое распространение получило правило смесей (или правило аддитивности) [205]:

$$y = c_1x_1 + c_2x_2 + \dots + c_nx_n, \quad (1.1)$$

где x_1, x_2, \dots, x_n – объемные содержания компонентов ПКМ; c_1, c_2, \dots, c_n – физические характеристики соответствующих компонентов ПКМ.

Правило смесей справедливо для определения продольного модуля упругости, модуля сдвига однонаправленного волокнистого материала в плоскости волокон, прочности при продольном растяжении, плотности и др. при выполнении условия (1.2).

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1. \quad (1.2)$$

Правило смесей не может быть использовано при определении поперечного модуля упругости, прочности при поперечном растяжении, прочности при продольном сдвиге и др. характеристик ПКМ, где существенное влияние вносят процессы протекающие на границе раздела контактирующих фаз ПКМ.

Большое количество факторов, влияющих на выбор компонентов ПКМ и их количество, приводит к необходимости решения многокритериальных задач оптимизации, решение которых может быть получено различными методами [219].

Одним из основных понятий теории принятия решений при наличии множества критериев является понятие оптимального по Парето. Решение является Парето-оптимальным, если ни один показатель системы не может быть улучшен без ухудшения какого-либо другого [165] и определение оптимального варианта в большинстве случаев связано с поиском компромисса при решении векторных задач [212], в которых стратегия оперирующей стороны представляет собой n -мерный вектор управления X (1.3) [197].

$$X = (x_1, x_2, \dots, x_n) = (x_j), \quad j \in \overline{1, n}. \quad (1.3)$$

Компоненты x_j вектора X связаны рядом ограничений, обусловленных конкретными физическими, экономическими, экологическими и другими факторами, которые представляют в виде условия (1.4) [197].

$$g_i = g_i(C_i, X) \geq b_i, \quad i \in \overline{1, m}, \quad (1.4)$$

где g_i – некоторая функция; b_i – фиксированная скалярная величина; C_i – некоторая совокупность фиксированных величин.

Условием (1.4) определяют область Ω_X допустимых значений стратегии X и выбор стратегии осуществляется из области их допустимых значений.

Эффективность оптимизации оценивается совокупностью критериев e_1, e_2, \dots, e_k , которые могут различаться своими коэффициентами относительной важности $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k$. Критерии $e_q, q \in \overline{1, k}$ образуют вектор критериев $E = (e_q)$ (критерии, входящие в состав векторного критерия называют частными или локальными, каждый частный критерий характеризует некоторую локальную цель операции), а коэффициенты относительной важности λ_q – вектор важности $A = (\lambda_q)$.

Каждый частный критерий e_q связан со стратегией выражением (1.5) [197].

$$e_q = e_q(A_q, X), \quad q \in \overline{1, k}, \quad (1.5)$$

где A_q – некоторая совокупность фиксированных факторов.

Векторный критерий $E = (e_q)$, $q \in \overline{1, k}$ представляет собой вектор-функцию от стратегии X (1.6) [197].

$$E = (e_q(A_q, X)) = E(A, X), \quad (1.6)$$

где A – совокупность констант, соответствующая совокупности локальных констант A_q , $q \in \overline{1, k}$.

Оптимальное решение должно удовлетворять соотношению (1.7) [197].

$$\bar{E} = E(\bar{X}) = \text{opt}_{X \in \Omega_X} [E(X), \Lambda], \quad (1.7)$$

где \bar{E} и \bar{X} – оптимальное значение стратегии X и соответствующее ей оптимальное значение вектора эффективности E .

Поиск оптимальных решений, как правило, ограничивают областью компромисса Ω_X^k , которую выделяют из области допустимых решений.

Одной из проблем при поиске оптимального решения является выбор схемы компромисса, число которых может быть велико. Данную проблему часто называют скаляризацией, решение которой необходимо по причине того, что фактическую реализацию допускает лишь однокритериальная оптимизационная схема [197].

В векторных задачах принятия решений с нормализованными частными критериями без приоритета используют такие принципы компромисса, как принципы равномерности (принцип равенства, принцип максимина, принцип квазиравенства), принципы справедливой уступки (принцип абсолютной уступки, принцип относительной уступки), принцип выделения главного критерия и принцип последовательной уступки [197].

При использовании принципа равенства наилучшим компромиссным решением является такое, при котором достигается равенство всех локальных критериев. Данный метод отличается жесткостью и может приводить к решениям вне области компромиссов или вовсе не иметь решений [197].

В отличие от принципа равенства, в принципе максимина (или принципе гарантированного уровня) идея равномерности проявляется в стремлении

повышать уровень всех критериев за счет максимального «подтягивания» критериев, имеющих наименьшее значение [197].

В принципе квазиравенства идея принципа равенства реализуется приближенно с точностью до некоторой величины δ . При реализации данного принципа решение считается наилучшим, если значения отдельных локальных критериев отличаются друг от друга не более чем на величину δ [197].

Согласно принципу справедливой абсолютной уступки, справедливым является такой компромисс, при котором суммарный абсолютный уровень снижения одного или нескольких критериев не превосходит суммарного абсолютного уровня повышения других критериев. К недостаткам этого принципа относится возможность резкой дифференциации уровней отдельных критериев, так как высокое значение интегрального критерия может быть получено за счет высокого уровня одних локальных критериев при сравнительно малых значениях других [197].

Согласно принципу справедливой относительной уступки, справедливым является такой компромисс, при котором суммарный относительный уровень снижения качества одного или нескольких критериев не превосходит суммарного относительного уровня повышения качества по остальным критериям. Данный принцип является весьма чувствительным к величине критериев, в результате чего прибегают к сглаживанию уровней локальных критериев. Важным преимуществом принципа относительной уступки является его инвариантность к масштабу измерения критериев [197].

Принцип выделения главного критерия заключается в выделении из совокупности локальных критериев одного, который принимается в качестве главного, а к уровням остальных локальных критериев предъявляется требование, чтобы они были не меньше некоторых заданных значений. При реализации данного принципа векторная задача оптимизации сводится к скалярной [197].

Принцип последовательной уступки, заключающийся в поиске решения, которое обращает в максимум (или минимум) главный показатель эффективности e_1 , после чего с учетом некоторой «уступки» Δe_1 осуществляют поиск решения,

которое позволит обратить в максимум (или минимум) второй показатель e_2 и т.д. При реализации данного способа сразу видно ценой какой «уступки» в одном из показателей приобретает выигрыш в другом. При этом следует учитывать, что свобода выбора решения, приобретаемая ценой даже незначительных «уступок», может оказаться существенной, так как в районе максимума обычно эффективность решения меняется очень слабо [197].

При значительном количестве показателей, характеризующих свойства ПКМ, среди которых невозможно выбрать один в качестве критерия оптимальности, прибегают к выбору обобщенного критерия, который можно ввести как свертку частных критериев исследуемых свойств. Существует большое количество методов сворачивания информации (аддитивные, мультипликативные и др.).

Метод свертывания критериев заключается в преобразовании частных критериев в нормализованном виде в один обобщенный критерий (суперкритерий) (1.8) [187, 202].

$$E = \varphi(e_1, e_2, \dots, e_k), \quad (1.8)$$

где φ – функция свертки частных критериев.

При аддитивной (линейной) свертке суперкритерий обычно строится как взвешенная сумма частных критериев (1.9) [212].

$$E = \sum_{i=1}^n \lambda_i e_i, \quad \lambda_i \geq 0, \quad \sum_{i=1}^n \lambda_i = 1, \quad 1 \leq i \leq n \quad (1.9)$$

Частным случаем аддитивной свертки является метод равномерной оптимизации, при котором весовые коэффициенты принимаются равными друг другу $\lambda_1 = \lambda_2 = \dots = \lambda_k$ [179].

Мультипликативная свертка имеет вид (1.10) [212].

$$E = \prod_{i=1}^n e_i^{\lambda_i}, \quad \lambda_i \geq 0, \quad \sum_{i=1}^n \lambda_i = 1, \quad 1 \leq i \leq n \quad (1.10)$$

Выбор между аддитивными и мультипликативными критериями определяется важностью учета абсолютных и относительных изменений значений

частных критериев. В первом случае выбирают аддитивный критерий, а во втором – мультипликативный.

В случае, когда известно «идеальное» значение для каждого частного критерия (т.е. идеал, к которому нужно стремиться), то при оптимизации состава ПКМ можно использовать метод идеальной точки (или метод смещенного идеала), который предполагает построение «идеального объекта» – некоторого варианта решения, которое может приниматься как наилучшее возможное решение. Данный метод заключается в нахождении на границе множества Парето в декартовом пространстве точки, ближайшей к точке утопии. Обычно эта точка не реализуется при заданных ограничениях, поэтому она носит название «точка утопии». Идеальная точка является достижимой только в том случае, когда абсолютно оптимальное решение существует [132].

$$R = \min \sqrt{\sum_{i=1}^n (e_{ij} - e_{id i})^2}, \quad (1.11)$$

где n – количество критериев оценки; e_{ij} – значение по i -му критерию для j -ой альтернативы, $e_{id i}$ – идеальное значение по i -му критерию для идеального варианта.

Выбор метода оптимизации определяется постановкой многокритериальной задачи принятия решений и ожидаемым результатом. Существующие методы оптимизации постоянно совершенствуются, что позволяет учитывать все возрастающее количество различных критериев и повышает точность расчетов.

При определении оптимального состава ПКМ или оптимальных технологических режимов формования из ПКМ деталей необходимо обладать информацией о наиболее опасных нагрузках, продолжительности их воздействия и механизме разрушения композитов.

1.3. Особенности механизма разрушения ПКМ на основе волокнистых наполнителей

Для оценки прочностных свойств конструкционных материалов используют концепцию «предельного состояния», согласно которой разрушение материала происходит при условии, что комбинация компонентов тензора напряжений (деформаций) достигает своего критического значения и кинетический подход, при котором в нагруженном теле происходит постепенное накопление повреждений и разрушение материала происходит при их определенной концентрации [76, 150, 204, 264].

В прикладных и естественных науках различают два подхода к построению теорий – феноменологический и структурный [154]. Феноменологический подход заключается в разработке моделей механики разрушения на основе эмпирических данных [157, 230]. При этом не решается задача объяснения или полного описания сущности протекающих явлений. Структурный подход при разработке моделей механики разрушения позволяет описать и объяснить явления, протекающие в объекте на основе исследования и анализа его структуры. Феноменологический и структурный подходы тесно связаны между собой и должны взаимно обогащать друг друга [41].

В области механики композитов большое распространение получил структурно-феноменологический подход, заключающийся в рассмотрении феноменологических уравнений и критериев на микроскопическом (структурном) и макроскопическом уровнях [41].

Конструкции из ПКМ можно представить как нелинейные динамические диссипативные системы, обладающие набором свойств, которые характеризуют состояние системы в любой момент времени. Формирование диссипативной структуры является результатом перехода количественных изменений значений определяющих параметров в качественное изменение структуры [67, 267, 269].

Одним из важнейших параметров, характеризующих прочность материала, является трещиностойкость [11, 12]. Поэтому для эффективного проектирования изделий из композиционных материалов важно изучить механизм их разрушения прибегая к микро- и макроподходу при выполнении исследований.

Механизмы разрушения композиционных материалов постулированы и исследованы во многих работах [28, 34, 40, 44, 50, 60, 61, 83, 131, 143, 166-171, 175, 176, 180, 205, 210]. При осевом растяжении вдоль волокон выделяют следующие основные механизмы разрушения [25, 167]:

1. Исчерпание несущей способности за счет накопления разрывов волокон. Этот механизм обеспечивает максимальное значение прочности композита.

2. Рост поперечной магистральной трещины путем последовательного разрыва волокон в устье трещины вследствие статической или динамической концентрации напряжений.

3. Расслоение вдоль волокон по матрице, границе раздела или самому волокну в зависимости от соотношения их свойств. Предельным вариантом разрушения расслоением является, так называемая, размотка кольцевых образцов и изделий, полученных методом намотки.

В ПКМ виды разрушений крайне разнообразны из-за взаимодействия различных механизмов повреждений [265]. Разрушение ПКМ, армированных волокнами, представляет собой очень сложный процесс, при рассмотрении которого необходимо учитывать множество факторов, таких как разрыв волокон, вытягивание и др. При разрушении армирующего наполнителя или повреждении межфазной границы раздела может иметь место перераспределение напряжений, которое происходит таким образом, что повреждение локализуется в относительно малом объеме [83].

Значительный интерес представляют задачи взаимного влияния хаотически или определенным образом ориентированных трещин, так как реальные материалы содержат большое число микродефектов различного рода, развитие которых под действием внешних нагрузок приводит к появлению целых систем трещин.

В армированном высокопрочными волокнами ПКМ, трещина будет распространяться вдоль волокон, что приведет к расслоению [166, 167, 171, 172, 176]. Этот механизм впервые был описан и объяснен Дж. Гордоном и Дж. Куком [227, 228] (рисунок 1.3).

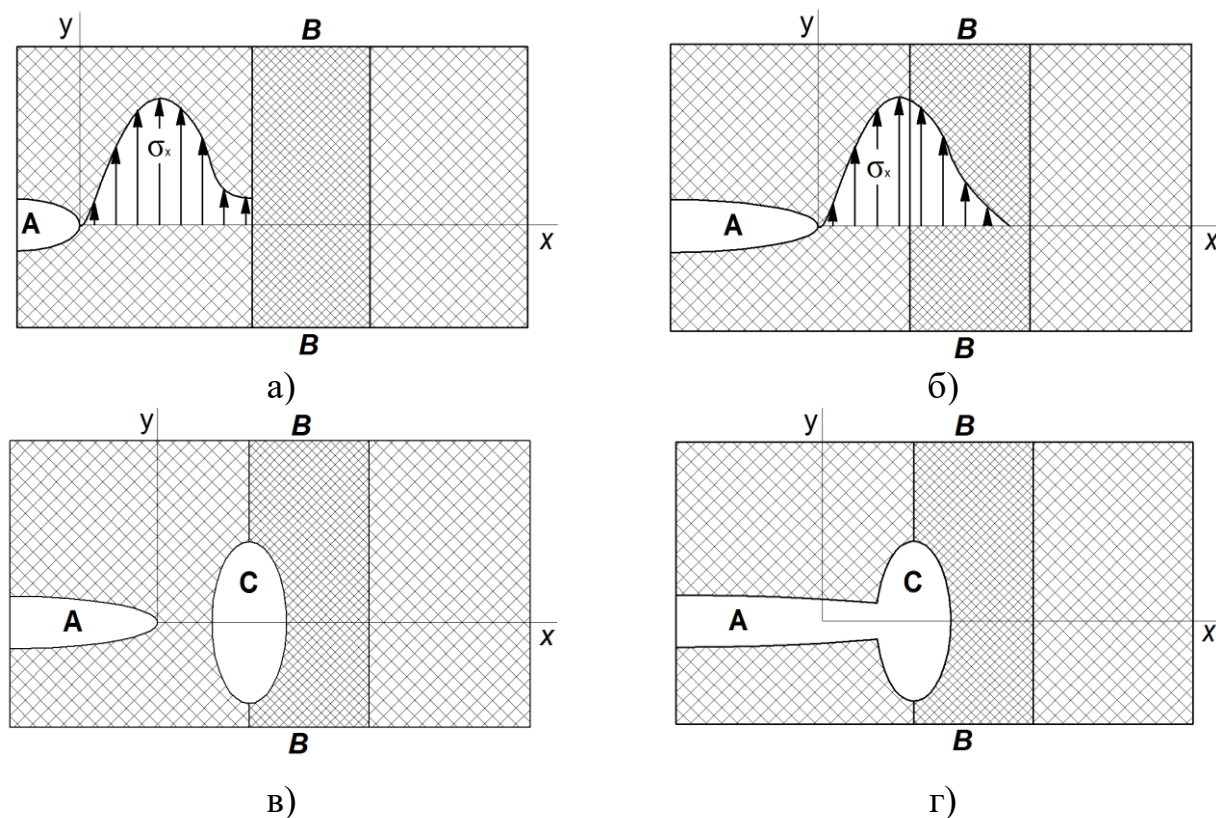


Рисунок 1.3 – Схема механизма торможения трещины на границе раздела по Куку-Гордону: а – пик напряжений перед поверхностью трещины А; б – отрыв материала на поверхности раздела В; в – образование поперечной трещины С на поверхности раздела В; г – образование затупленной Т-образной трещины в результате слияния основной трещины А и вторичной трещины С [119, 227, 228]

Согласно теории Дж. Гордона, если поперечная прочность меньше, чем $1/5$ от продольной, то начальная макротрещина вызовет перед собой разрушение поверхности раздела и продольная микротрещина расщепления остановит рост макротрещины [227, 228]. Авторы работ [166, 167, 169, 170] полагают, что нормальные и касательные напряжения достигают наибольших значений в

некоторых точках контура трещины, где начинается расщепление поверхности раздела, при этом для определения оптимальной прочности на границе раздела необходимо сравнивать наибольшие напряжения на контуре, а не руководствоваться оптимальным отношением поперечной прочности к продольной (рисунок 1.4).

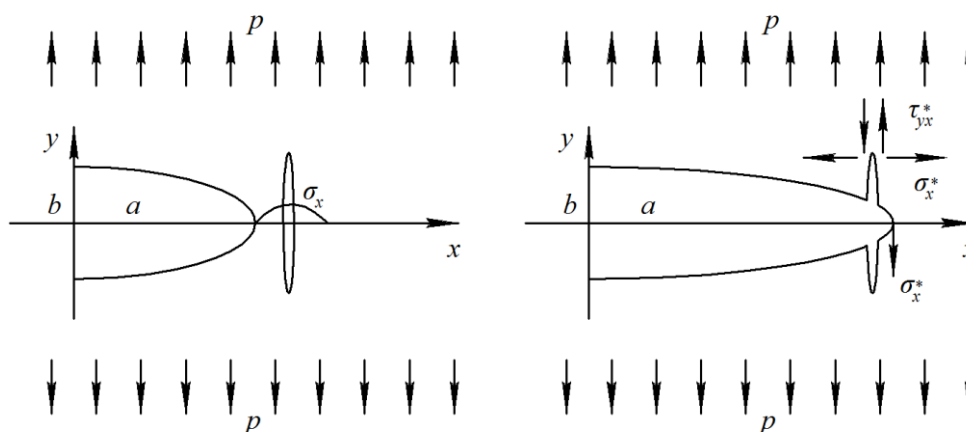


Рисунок 1.4 – Уточненная схема механизма торможения трещины поверхность раздела – расщепление на контуре [166, 170]

Задача определения механизма разрушения ПКМ существенно усложняется, если используются гибридные матрицы, которые в последнее время получили широкое распространение [53, 56]. Наибольшее применение нашли связующие на основе эпоксидного олигомера и термостойких термопластов, в качестве которых используют: полисульфон, полиэфирсульфон, полиариленэфиркетон и др. [15, 48, 49, 63, 71, 82, 86-88, 123, 127, 140, 174, 188, 189]. У таких полимеров отсутствует термодинамическая совместимость, однако есть морфологическая совместимость полимеров, под которой авторы работ [63, 130] понимают образование совместных надмолекулярных структур и отсутствие четких границ раздела между элементами надмолекулярного порядка.

В области контакта двух термодинамически несовместимых полимеров могут наблюдаться морфологические изменения двух типов: 1 – наличие

граничной поверхности и двух слоев по обе стороны от нее (рисунок 1.5, а), 2 – присутствие одного переходного слоя, ограниченного с двух сторон (рисунок 1.5, б). При начальном контакте двух фаз адсорбционное взаимодействие макромолекул на межфазной границе приводит к подавлению процесса структурообразования [129].

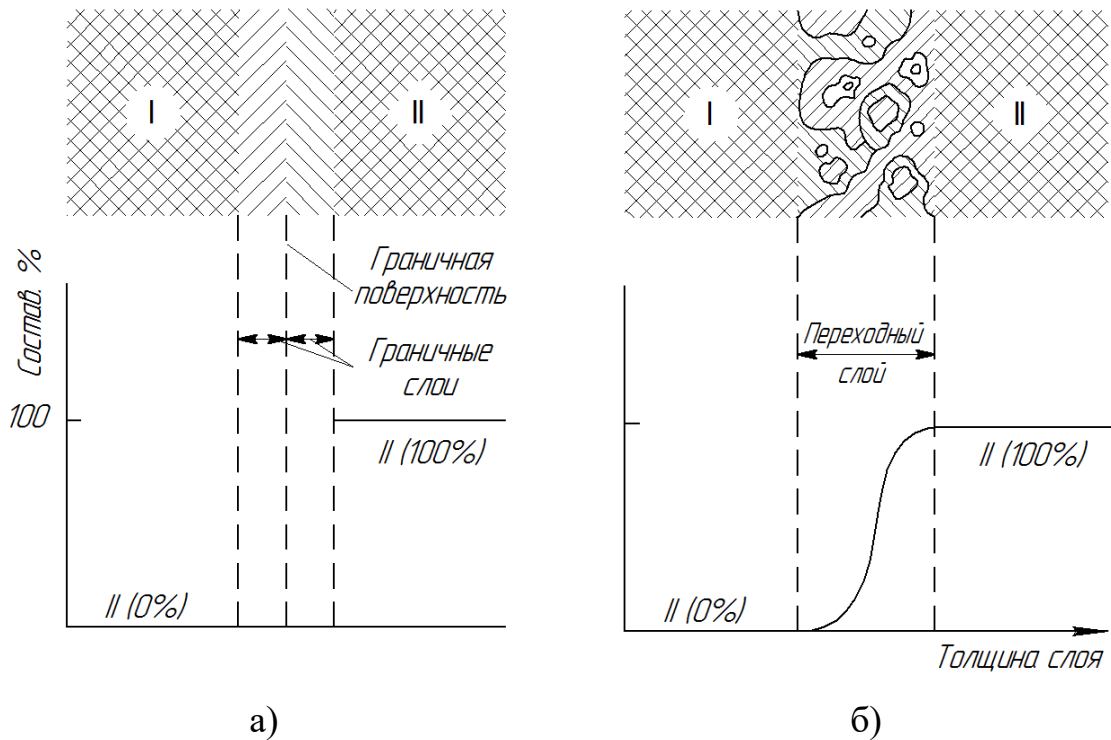


Рисунок 1.5 – Схема контактной области в смеси двух полимеров: а – два граничных слоя, разделенных граничной поверхностью и имеющих морфологические отличия от объемной части полимера и постоянный химический состав; б – переходный слой, представляющий собой самопроизвольно образующуюся эмульсию одного полимера в другом и характеризующийся переменным составом. I – компонент А; II – компонент В [129]

Формирование переходного слоя первого типа определяется термодинамическим механизмом, а второго – коллоидно-химическим [129].

К первому типу переходных процессов относятся случаи, в которых в несовместимой системе в переходном слое находятся микрообъемы обоих

полимеров, как результат действия локальных напряжений и реологических факторов [129].

Второй тип контактной области может возникать только для пар полимеров, которые имеют близкие значения величин поверхностного натяжения, что является необходимым условием индуцированного эмульгирования полимеров на границе раздела. В этом случае процесс эмульгирования в контактной зоне ведет к образованию поверхностного слоя, являющегося эмульсией двух несовместимых компонентов [129].

При повышенных температурах, когда облегчены пластические деформации, в области контакта полимеров диффузионные процессы могут осуществляться с различной скоростью вследствие гетерогенности структуры полимеров [129].

Использование модификаторов матрицы ПКМ позволит не только повысить ударную вязкость ПКМ, но также изменить характер разрушения, снизить поврежденность материала (растрескивание матрицы, внутрислойное и межслойное расслоение, поверхностную потерю устойчивости и разрушение волокон), что делает данный материал перспективным при производстве кузовных деталей, автоцистерн, топливных баков, кабин машин.

На основании анализа исследований в области механики разрушения авторов работ [28, 34, 40, 44, 50, 60, 61, 83, 131, 143, 158, 166-171, 175, 176, 180, 205, 210], оценку механизма разрушения ПКМ на основе гибридных матриц необходимо осуществлять с позиции одновременно протекающих этапов зарождения и роста поперечных макроскопических трещин (трещин нормального отрыва), а также зарождения и роста трещин скольжения, которые образуют систему трещин и обеспечивают реализацию механизма торможения трещин по Куку-Гордону [98].

Для оценки долговечности реальных конструкций из ПКМ необходимо учитывать масштабные эффекты прочности. При экспериментальном исследовании устойчивости тонкостенных конструкций (пластин, стержней, оболочек), как правило, используются маломасштабные образцы и на основании результатов их испытаний определяют наиболее слабые места конструкции и формы, а также оценивают запасы устойчивости натурального изделия [78, 217].

Однако условия большинства механических испытаний почти всегда отличаются от режимов деформирования и нагружения материала конструкции в рабочем состоянии. Это объясняется значительными несоответствиями между характеристиками прочности материала испытываемых образцов и конструктивной прочностью, возникающими вследствие значительного отличия размеров модели и натурального объекта и несовпадениями соотношений между размерами элементов структуры для материалов модели и натурального объекта. По мнению авторов работы [78], чем грубее структура композита, чем соизмеримее структурные масштабы длины с масштабами образца, тем при прочих равных условиях сильнее проявляется масштабный эффект. Еще одним фактором, который оказывает существенное влияние на прочность реальных конструкций, является технологическая среда. Автор работы [146] подразделяет ее на внешнюю и внутреннюю и различные предприятия, занятые выпуском продукции из ПКМ, отличаются между собой качеством внутренней технологической среды. При несоответствующем качестве внутренней технологической среды в процессе производства ПКМ неизбежно возникают дефекты: микротрещины, расслоения, местные нарушения адгезии, поверхностные вздутия, коробления, избыточная пористость и т.д.) [78].

Масштабный эффект прочности композиционных материалов проявляется вследствие неоднородности их структуры, при этом неоднородность структуры носит стохастический характер из-за разброса механических свойств волокон и материала матрицы, случайной упаковки волокон, начальных разрывов и искривлений волокон, местных нарушений адгезии, пористости связующего и др. [83]. Наиболее часто отклонения от подобия наблюдаются при разрушении. Для изотропных однородных материалов учет масштабного фактора прочности осуществляется с помощью статистической модели Вейбулла (модель «слабого звена»), заключающейся в представлении объема изделия совокупностью мелких объемов, отказ одного из которых приведет к отказу всего изделия [78]. Однако эта модель применительно к большинству композитов на основе полимерных матриц не пригодна, так как она и ее обобщения относятся к случаю идеально хрупкого

материала, не позволяя описать вязкие эффекты разрушения, резервирование, перераспределение поля напряжений и пр. [83].

В существенной степени резервирование и вязкий характер разрушения учитывает модель Даниэлса [83] (модель «пучка волокон»), которая связывает разрушающую нагрузку пучка волокон с математическим ожиданием суммы разрушающих нагрузок для отдельных волокон. Однако данная модель может приуменьшить снижение надежности с ростом масштаба [83].

Для описания поведения материалов в условиях нагружения, созданы модели, объединяющие подход Вейбулла и Даниэлса, заключающиеся в представлении композита в виде последовательного соединения звеньев (подход Вейбулла), имеющих длину равную неэффективной длине волокна, к которым применяется подход Даниэлса. Такие модели обладают большей гибкостью и при надлежащем выборе параметров могут хорошо согласовываться с результатами эксперимента [83].

Применение кинетических моделей позволяет в рамках одной модели учесть нестационарный процесс нагружения, временное запаздывание разрушения, накопление отдельных повреждений, их слияние в магистральную трещину и ее развитие [83].

Модель квазиневазисимых повреждений позволяет определить и оценить показатели надежности конструкции из композиционных материалов с учетом масштабного эффекта при использовании системы допущений [83]. При таком подходе исследуемый объект представляют в виде большого числа одинаковых в статистическом смысле первичных объемов (структурных элементов), разрушение каждого из которых происходит квазиневазисимым образом. Исследуемый объект может быть разбит на конечное число критических объемов, каждый из которых разрушается при условии, что число разрушенных структурных элементов в этом объеме достигнет некоторого предельного значения, которое является неслучайной величиной. Число таких структурных элементов в критическом объеме и их предельное число представляют собой достаточно большие числа. При этом размеры и форма критических объемов должны выбираться на основании изучения

механизма разрушения геометрически подобных тел разного масштаба, что является условием успеха при прогнозировании надежности крупногабаритных конструкций [83].

1.4. Методы повышения эксплуатационных характеристик эпоксидных матриц волокнистых ПКМ

При создании высокопрочных композитных изделий из пластиков, армированных волокнами, одной из важнейших задач является выбор или модификация связующего [25].

В настоящее время при изготовлении армированных пластиков и деталей из них широкое распространение в качестве материала матрицы получили эпоксидные полимеры [48, 82, 225]. Эпоксидные связующие обладают комплексом ценных эксплуатационных свойств, таких как высокая адгезия к большому количеству различных материалов, в том числе к волокнам армирующих материалов, малая усадка в процессе отверждения. Материалы на основе эпоксидных смол обладают высокой прочностью и жесткостью, малой ползучестью под нагрузкой, коррозионной стойкостью и устойчивостью к действию растворителей, хорошими физико-химическими и электрическими свойствами [2, 73, 82, 151, 213]. Однако в отвержденном состоянии для эпоксидных связующих характерны низкая ударная прочность, плохая теплостойкость и высокая хрупкость [48, 82, 127, 209], что снижает усталостную прочность композитных конструкций, изготовленных на их основе.

Для устранения или минимизации перечисленных недостатков эпоксидных связующих прибегают к различным способам их модификации [208].

Эффективным методом модификации связующего и ПКМ на его основе является физическое воздействие – предварительная ультразвуковая и низкочастотная вибрационная обработка олигомерных композиций способствует

«накачке» энергии в систему извне, что приводит к изменению их надмолекулярной структуры. При отверждении происходит фиксация изменений в олигомерах, что отражается на свойствах получаемых полимеров и материалов на их основе и приводит к повышению теплостойкости связующего, адгезии к волокну, прочности при растяжении ПКМ на его основе [182].

Для целенаправленного изменения структуры полимеров, которая во многом определяет деформационно-прочностные характеристики материала [72, 203, 206] применяют межструктурную [182] и структурную модификацию [123] путем добавления субмикронных и наноразмерных дисперсных наполнителей [8-10, 49, 229, 247, 248, 262, 264] органической и неорганической природы с размером частиц 0,1-1 мкм [89], введением в эпоксидный состав гибко- и жесткосцепленных термопластичных полимеров [48, 49, 56, 173, 174], поверхностно-активных веществ, олигомеров, органосилоксанов, каучуков [182, 262, 264], а также активных разбавителей [48, 49]. Эти добавки перед отверждением, в процессе формирования структуры полимера, вытесняются из более плотных ее структур в рыхло упакованные дефектные зоны, усиливая их, что приводит к резкому изменению свойств полимерного материала (прочности, модуля упругости, теплостойкости и пр.) [182].

Модифицирование эпоксидной матрицы низковязкими каучуками позволяет решить проблему повышения трещиностойкости [27] и сопротивления ударным нагрузкам [65] за счет разделения фаз в процессе отверждения [42], однако при этом снижаются прочностные и тепловые характеристики композитов [42, 48].

Эластифицировать эпоксидное связующее и тем самым повысить ударную прочность отвержденного полимера позволяет введение в его состав кремнийорганических соединений, однако при этом отмечается снижение прочности при сжатии [2].

На структуру полимерной сетки оказывает влияние химическая природа и строение молекул отвердителя [73, 142, 211, 213]. Использование отвердителей полиаминов или полиамидов, обладающих высокой молекулярной массой и позволяющих увеличить молекулярную массу между сшивками полимера, также

способствует эластификации отвержденных эпоксидов, но приводит к тем же недостаткам, что и модификация каучуками [42]. При использовании в качестве отвердителей кремнийсодержащих аминов происходит более полное отверждение эпоксидных олигомеров с достижением высокой степени эластификации [66].

Использование в качестве модификаторов эпоксидных полимеров эпоксикаучуков, при соблюдении технологических режимов формования, позволяет получить материал с эффектом «памяти формы», сохраняющим основные физико-химические показатели, присущие сетчатым полимерам на основе эпоксидиановых олигомеров [193].

Сохранить физико-механические свойства углепластиков и стеклопластиков в условиях длительного воздействия эксплуатационных факторов в различных климатических условиях позволяет разработанное во ФГУП «ВИАМ» эпоксивинилэфирное связующее ВСВ-43 (ТУ 1-595-12-1508-2015) на основе модифицированной винилэфирной смолы и пероксидного отвердителя. В зависимости от вида испытаний, ПКМ на основе данного связующего после 5 лет экспозиции, показали сохранение упруго-прочностных свойств до 70-100% по сравнению с уровнем свойств исходных ПКМ [62].

В качестве добавки, выполняющей функции термостабилизатора и антипирена в процессах термоокислительной деструкции эпоксидных смол, может использоваться фосфорсодержащий полимер ФСП-1, полученный взаимодействием трифенилфосфина и метакрилоилхлорида [177].

Эпоксиноволачные олигомеры с функциональностью выше двух, в частности, на основе фенолформальдегидных новолачных смол или ароматических аминсодержащих веществ обладают комплексом ценных свойств эпоксидных олигомеров. Отвержденные эпоксиноволачные смолы обладают высокой прочностью за счет высокой функциональности исходного олигомера и большой плотности получаемой сетки [42].

Экспериментальные исследования авторов работы [152] показали, что введение в эпоксидиановую смолу эпоксифосфазена (олигомера с более высокой функциональностью) улучшает не только его адгезионную способность (прочность

сцепления при взаимодействии с твердыми телами), но и физико-механические характеристики самой матрицы: прочность при изгибе, стойкость к удару, температуру стеклования.

Использование в качестве модификаторов активных разбавителей (олигоэфирэпоксидов с различной функциональностью и молекулярной массой) позволяет целенаправленно регулировать физико-механические характеристики эпоксидных полимеров. Однако при этом наблюдается снижение модуля упругости и температуры стеклования [45].

Модификация эпоксидного связующего олигоэфиром – олигооксипропиленгликолем (I) приводит к повышению адгезии к волокну, теплостойкости и прочностных характеристик ПКМ на его основе [182].

Включение в состав композиционного материала наночастиц, даже в малом количестве (до 5% мас.), зачастую позволяет получить материал с высокими физико-механическими свойствами [8, 10].

Использование в качестве модификатора эпоксидного связующего субмикронных дисперсных наполнителей аэросила и технического углерода, в количестве 1-5%, позволяет повысить трещиностойкость отвержденного полимера, однако не оказывает влияния на изменение прочности при растяжении и приводит к снижению ударной прочности [89].

Одним из наиболее распространенных нанопополнителей для полимеров является монтмориллонит, который в существенной степени позволяет повысить ударные характеристики, термостойкость и прочность композиционных материалов [9, 22].

Введение с помощью суперконцентрата на дисперсной основе в оптимальном количестве наноуглеродного материала в пластифицированную эпоксиаминную композицию позволяет повысить ее прочность и модуль упругости [183].

Большой научно-практический интерес представляют способы получения градиентных полимерных композиций на основе смеси трехмерного и линейного полимера (эпоксидных олигомеров, модифицированных поливинилформальэтилатом (ПВФЭ) в количестве более 20%), в которых

концентрация компонентов изменяется по сечению образца, что позволяет достигнуть высоких деформационно-прочностных характеристик и обеспечить длительную работоспособность в условиях циклического нагружения [63].

Интенсивные разработки в области модификации эпоксидного связующего совместимыми и несовместимыми термопластичными полимерами, которые способны упрочнять отвержденные матрицы по механизму взаимо- и полувзаимопроникающих сеток, привели к появлению новых полиматричных материалов [123, 127, 216], обладающих высокими показателями трещиностойкости и ударной прочности, а также рядом других ценных эксплуатационных и технологических свойств. Термопласты, в отличие от олигомерных и каучуковых добавок, позволяют повысить ударные характеристики эпоксидных материалов без значительного уменьшения их теплостойкости [71, 125].

Результаты исследований авторов [48, 49, 63, 82, 123, 133, 140, 174, 189] показали, что добавление в эпоксидный состав термопластов в определенных интервалах концентрации позволяет улучшить адгезионную способность, увеличить в несколько раз трещиностойкость и создать на основе модифицированной эпоксидной матрицы композиты с повышенной вязкостью разрушения. Эпоксидные олигомеры, модифицированные конструкционными термопластами, отличаются высокой тепло- и химической стойкостью, стабильностью механических и диэлектрических свойств при повышенных температурах [123].

Однако использование термопластичных полимеров в качестве модификаторов эпоксидных связующих оказывает неоднозначное влияние на изменение температуры стеклования [82, 86-88, 123, 124] и модуля упругости модифицированных систем.

Снижение модуля упругости в модифицированных системах по сравнению с немодифицированными может быть связано с недоотверждением связующих в присутствии термопластичных модификаторов [174].

Неоднозначное влияние термопластичных модификаторов на температуру стеклования объясняется различиями химического взаимодействия между полимером и компонентами отверждающейся системы, характера фазового разделения и структуры межфазных слоев, а также эффектом пластификации, вызванным полимером или его низкомолекулярной фракцией [86]. Незначительное уменьшение температуры стеклования при введении термопластичных модификаторов в эпоксиаминное связующее может быть связано с увеличением дефектности структуры трехмерной сетки и уменьшением ее плотности при изменении кинетических условий [71].

В работах авторов [15, 86, 88, 140, 188, 189] отмечается положительное влияние полисульфона, полиэфирсульфона, полиэфиримида и поликарбаната в составе эпоксидного связующего на изменение ударной прочности отвержденного полимера. Авторами работы [188] делается предположение, что повышение прочностных характеристик модифицированного эпоксидного полимера может быть следствием образования в процессе отверждения двухфазных структур. А в работе [140] отмечается, что введение полиэфирсульфона с блокированными концевыми гидроксильными группами в эпоксидную смолу повышает значение ударной прочности за счет формирования гибких структур.

Модификация низкомолекулярными полисульфонами (олигосульфонами) при более легком совмещении с эпоксидным связующим не приводит к существенному возрастанию вязкости и позволяет улучшить деформационно-прочностные характеристики связующего [125, 126], однако не обеспечивает необходимого повышения удара - и вибростойкости [125].

Таким образом, при использовании одного типа модификатора, обеспечивающего повышение одной группы свойств, как правило, происходит ухудшение параметров другой [25, 42]. Свойства композиционного материала на основе модифицированной полимерной матрицы определяются когезионными характеристиками наиболее слабого компонента – матрицы, а также адгезионным взаимодействием полимер-наполнитель [24, 42, 47].

Выполнение модификации эпоксидного связующего совместимыми или ограниченно совместимыми с ним добавками зачастую приводит к изменению реологических характеристик конечного продукта, что вызывает необходимость регулирования технологических режимов его переработки [181, 183], так как введение модификаторов, как правило, приводит к изменению скорости реакции отверждения, кинетики и механизмов химических процессов [43, 45, 155, 207], что, в свою очередь, оказывает влияние на релаксацию напряжений, возникновение остаточных термических напряжений, дефектность получаемых структур и свойства системы в целом [155, 156, 263].

Таким образом, для дальнейшего повышения деформационно-прочностных, теплофизических, технологических и иных свойств композитов, необходимо использовать принципиально новый подход формирования структуры ПКМ, основанный на опыте живой природы.

1.5. Перспективы применения в составе ПКМ материалов жидкой фазы

Закономерным этапом научно-технического развития цивилизации является создание природоподобной техносферы, основанной на принципах сбалансированности природной системы и энергоэффективности природных объектов [79]. Использование природного принципа формирования материалов позволяет создавать уникальные объекты и системы, которые применяются в медицине, энергетике, экологии, на транспорте и пр. [80].

При внедрении природоподобных материалов, конструкций и технологий осуществляется изучение и поиск природных аналогов для решения инженерных задач (биологический этап), моделирование (теоретический этап) и реализация полученных на основе природных аналогов результатов моделирования в реальные инженерные разработки (технический этап) [240].

Одним из главных создателей конструкционных материалов является природа и такие материалы, как древесина, кость, некоторые виды минералов (мусковит и асбест) и др. обладают высокими деформационными и механическими свойствами, что, по мнению авторов работ [23, 26, 166, 170, 227, 228], связано с наличием в их структуре границ раздела пониженной прочности, обеспечивающих под действием нагрузок одновременное развитие различных видов разрушений.

Древесина относится к природным композиционным материалам и состоит из целлюлозы, количество которой может составлять 40...60%, лигнина и гемицеллюлозы. Целлюлоза является волокнистым наполнителем. Лигнин, количество которого составляет 20...28%, представляет собой сложное полимерное соединение, обеспечивающее жесткость и устойчивость. А гемицеллюлоза в количестве 20...35% вместе с лигнином определяют механическую прочность стволов и стеблей. Между целлюлозой и лигнином образуются водородные связи, обеспечивающие высокие эксплуатационные свойства древесины. Жидкий сок в ветвях дерева принимает на себя большие изгибные деформации. При высыхании древесина становится хрупкой и легко ломается при изгибе. Также снижение прочностных и деформационных свойств древесины происходит при замерзании жидкого сока в условиях отрицательных температур. Однако во многих сортах древесины в качестве сока выступает водный раствор полисахарида – арабиногалактан, замерзающий при очень низких температурах [26].

Уникальные деформационно-прочностные характеристики древесины обеспечили в прошлом ее успешное использование при изготовлении упругих элементов телег. В настоящее время рессоры транспортных средств изготавливаются из металла, но уже существуют разработки их постепенной замены на ПКМ [117, 191, 192] на основе низко модульных и высокопрочных стеклопластиков, полученных методом пултрузии (пулформинга), что позволяет перейти к малолистовым или однолистным вариантам и значительно снизить их массу (в 20 раз) [168, 170]. При оптимизации состава и схемы армирования ПКМ

возможно создавать рессоры на 50-80% легче стального аналога при обеспечении заданной прочности и долговечности [191].

Для реализации природоподобного поведения, ПКМ и конструкции из них должны иметь нелинейно изменяющиеся свойства, которые формируются на этапе производства изделий [119, 120].

Так как основные процессы усталостного разрушения вызваны накоплением поврежденности [6, 7], то материал, представляющий собой самостоятельную жидкую фазу, расположенный в структуре ПКМ по заданным схемам, позволит повысить не только статическую, но и усталостную прочность композитных конструкций в условиях действия циклических нагрузок за счет релаксации напряжений.

Авторы работ [191, 192] отмечают, что для достижения высоких показателей демпфирования, в том числе в условиях длительного воздействия отрицательных температур, необходимо обеспечить ПКМ высокие диссипативные свойства.

Создание структуры ПКМ, которая, подобно живой древесине, содержит компоненты, формирующие самостоятельную жидкую фазу, позволит обеспечить высокие деформационно-прочностные и диссипативные характеристики композитной конструкции.

1.6. Органические материалы, позволяющие создать ПКМ с жидкой фазой армирования

Теоретические основы создания связующих для полимерных композиционных материалов приведены в трудах А.А. Берлина [24, 25], И.Д. Симонова-Емельянова [35, 36, 144, 172, 184, 185], М.Л. Кербера [8, 42, 82, 86-88, 151, 172, 174], И.Ю. Горбуновой [8, 15, 45, 82, 86-88, 127, 133, 140, 152, 155, 156, 173, 174, 188, 189, 207, 209, 213, 225], О.В. Стоянова [64, 66, 177, 193], Р.Я. Дебердеева [55, 141, 194] и др. [27, 56, 63, 72, 73, 124-126, 128-130, 137, 142, 161,

162, 181-183, 203, 206, 208, 211, 216]. В работах Н.И. Бауровой [17, 18, 21, 46, 84, 85, 135, 199], Ю.А. Горбаткиной [47-49], В.Ф. Каблова [74], Г.В. Малышевой [52, 134, 160, 196, 214, 215, 249-252, 254, 257], А.П. Петровой [62, 160, 190] и др. [51, 145-147, 195] приведены практические рекомендации по влиянию технологий использования адгезионных материалов различной химической природы на комплекс их физико-механических свойств. Однако в технической литературе рассматривают свойства полимерных материалов, которые используются по своему прямому назначению, например, в качестве клеев, связующих и др., но отсутствуют сведения по принципиально новым областям их применения. Таким образом, в технической литературе нет информации по материалам, которые могли бы войти в состав композитов в качестве жидкой фазы.

При существующем громадном разнообразии мономерных, эластомерных и полимерных материалов потенциально пригодных соединений, которые было бы возможно использовать в качестве жидкой фазы матрицы в ПКМ, очень немного. Это связано с тем, что такие материалы не должны вступать в химическое взаимодействие с компонентами связующего. Полагаю, что к ним относятся только группа анаэробных материалов.

Реакционные адгезивы на основе (мет)акриловых олигомеров широко используются при создании анаэробных клеев и герметиков, которые представляют собой одноупаковочные жидкие составы, которые сохраняют свои свойства длительное время в присутствии кислорода воздуха и отверждаются в узких зазорах между металлическими поверхностями [5, 186, 220, 258, 259, 261] по механизму радикальной полимеризации [137, 160].

Представленные на рынке отечественные и импортные анаэробные полимерные материалы, в зависимости от марки, обладают значением вязкости по Брукфильду RVT в диапазоне от 100 до 12 000 МПа·с.

Основой большинства отечественных анаэробных клеев и герметиков являются олигоэфир(мет)акрилаты, например, ТГМ-3 ($n=3$) или ТГМ-4 ($n=4$) следующего строения (рисунок 1.6):



Рисунок 1.6 – Химическая формула диметакрилата триэтиленгликоля (ТГМ-3)

Таким образом, в структуру входят две метакрилатных группы $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}$ и $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ – этиленгликоль, который находится в середине. Полимеризация под действием иницирующей системы происходит за счет раскрытия двойной связи метакрилата. В состав таких анаэробных материалов также входит пластификатор, который является инертным веществом и предназначен для повышения эластичности отвержденного полимера и снижения прочности для обеспечения разборности восстановленных с его использованием резьбовых соединений ручным инструментом [137].

Теплостойкость анаэробных составов можно повысить путем введения α -аллилоксикарбонилоксиаллилакрилата (рисунок 1.7) или карборат содержащего метакрилата (рисунок 1.8).

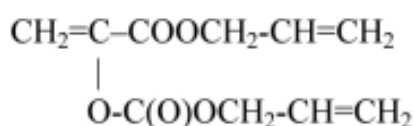


Рисунок 1.7 – Химическая формула α - аллилоксикарбонилоксиаллилакрилата

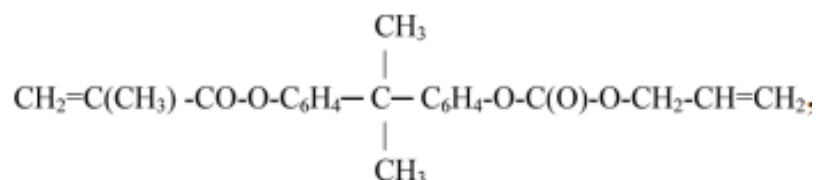


Рисунок 1.8 – Химическая формула карборат содержащего метакрилата

Однако, в настоящее время такие клеи в России не производятся из-за отсутствия исходного сырья – орто (мета)-карборандиола, который ранее производился на одном из предприятий г. Дзержинска Нижегородской обл. [137].

К группе полимерных материалов, которые условно можно рассматривать как твердые тела, для которых характерны большие необратимые деформации, относятся синтетические воски, получаемые путем органического синтеза из разных природных продуктов. Синтетические воски представляют собой смесь

глицерина, продуктов его конденсации и минеральных кислот. Они обладают невысокой механической прочностью, тепло- и морозостойкостью, однако низкая себестоимость и высокая технологичность позволяет их отнести к группе перспективных материалов для использования в качестве жидкой фазы матрицы.

Группа материалов, состоящих из одной или нескольких каучуковых матриц, а также из каучука и пластика, каучука и олигомера и др. могут быть использованы в качестве материала жидкой фазы. В резиновой промышленности наибольшее распространение нашли следующие типы каучуков: полиизопреновый, полибутадиеновый, бутадиенстирольный, бутадиеннитрильный и др. [74]. Однако для материалов на основе этих каучуков характерны ограниченные значения тепло- и морозостойкости.

Широчайшее распространение получили силиконовые эластомеры (рисунок 1.9), которые используются, как герметики или в качестве модификаторов эпоксидных композиций [64].

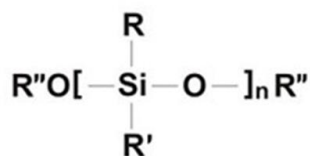


Рисунок 1.9 – Общая химическая формула силиконовых эластомеров

Этот класс материалов в исходном состоянии является жидкой системой, хотя и отличается очень высокой вязкостью. После отверждения силиконовые материалы превращаются в эластомеры, для которых характерны повышенные значения термо- и морозостойкости, высокие значения прочности на разрыв, относительного удлинения, небольшая усадка, атмосферостойкость и др. [14, 16, 77, 81, 218].

Авторы работ [3, 4] выделяют два основных механизма полимеризации: реакция полиприсоединения (рисунок 1.10) и радикальная полимеризация под воздействием ультрафиолетового облучения (рисунок 1.11).

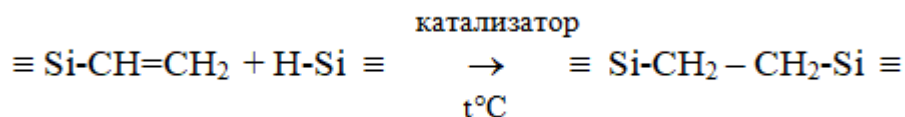


Рисунок 1.10 – Схема отверждения по механизму полиприсоединения

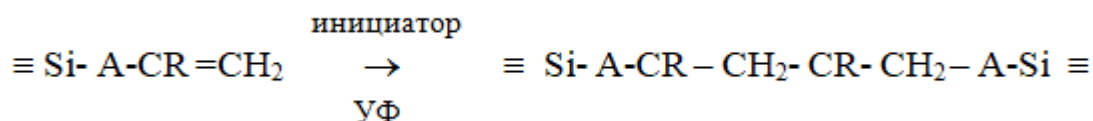


Рисунок 1.11 – Схема отверждения по механизму радикальной полимеризации

Термохимический способ отверждения является наиболее распространенным. Из схем, представленных на рисунках 1.10 и 1.11 следует, что полимеризация происходит без выделения побочных продуктов [4]. Если в составе содержатся фторсилоксановые звенья, то такие эластомерные материалы обладают повышенной масло- и бензостойкостью [4].

В зависимости от химической природы применяемого сшивающего агента, силиконовые герметики принято подразделять на нейтральные и кислые. Интервал рабочих температур силиконовых материалов составляет от -90 до $+250^\circ\text{C}$ (кратковременно до $+300^\circ\text{C}$) [138].

В зависимости от скорости процесса отверждения, силиконовые материалы подразделяют на 4 группы [57].

1. Материалы горячей вулканизации, которые образуют сетчатый полимер при высоких температурах под действием органических перекисей;

2. Материалы холодной вулканизации, у которых образование трехмерной структуры происходит при комнатной температуре по поликонденсационному механизму;

3. Материалы ускоренной вулканизации, у которых образование сетчатого полимера происходит по полимеризационному механизму в течение небольшого временного интервала при умеренных температурах;

4. Материалы ультрафиолетового отверждения, которые образуют сетчатый полимер под воздействием УФ-облучения в течение очень короткого временного интервала.

Стабильность свойств силиконовых эластомеров и отсутствие выделения в процессе отверждения побочных продуктов (материалы 3 группы) позволяет их рассматривать в качестве перспективного материала жидкой фазы. Иные типы эластомерных материалов отличаются существенно меньшими значениями тепло- и морозостойкости [74].

1.7. Выводы по 1 главе

По результатам анализа состояния исследуемого вопроса можно сделать следующие выводы:

1. Полимерные композиционные материалы нашли широкое применение в различных отраслях промышленности (авиастроении, ракетно-космическом машиностроении, автомобилестроении, судостроении, транспортных отраслях промышленности, при производстве деталей наземных транспортно-технологических машин и др.) благодаря возможности создавать изделия пониженной массы с заданным комплексом эксплуатационных и технологических свойств. Однако сдерживающими факторами темпов роста объемов производства деталей из ПКМ являются отсутствие достоверной информации об изменении их характеристик в течение длительного времени и отсутствие единой стратегии управления долговечностью композитных конструкций.

2. В условиях активного освоения Российской Федерацией Арктической зоны одним из перспективных направлений в области технологии переработки полимерных композиционных материалов является создание прочных, жестких и долговечных композиционных материалов с высокой стойкостью к воздействию знакопеременных и ударных нагрузок, в том числе при низких отрицательных

температурах, а также разработка экономически эффективных технологий формования деталей из них.

3. Установлено, что известными способами модификации полимерных связующих невозможно обеспечить достижение комплекса трудно сочетаемых свойств ПКМ на их основе: одновременного повышения прочности при растяжении и при ударных нагрузках; релаксационных и упругих свойств. Таким образом, возникает необходимость принципиально нового подхода к построению структуры матриц композитов, основанного на опыте живой природы.

4. Анализ механизмов разрушения слоистых природных конструкционных материалов (древесины, минералов, кости и пр.) показал, что их высокие деформационно-прочностные свойства обеспечиваются за счет наличия в структуре промежуточных слоев пониженной прочности, а также жидкой составляющей (сока древесины), препятствующей накоплению дефектов при деформациях.

5. Разработка ПКМ с управляемой структурой, получаемой путем дополнительного армирования по заданным схемам материалом, сохраняющим свое исходной агрегатное состояние и формирующим самостоятельную жидкую фазу в структуре композита, позволит реализовать механизм разрушения композитной конструкции, подобный материалам живой природы.

6. При разработке состава полимерных композиционных материалов с двухфазной схемой армирования одним из важнейших критериев выбора материала жидкой фазы является отсутствие химического взаимодействия с материалом связующего. Потенциально пригодными для использования в качестве материалов жидкой фазы были выбраны диметакрилат триэтиленгликоля, силиконовый герметик и синтетический воск.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Объекты исследований

В качестве связующих были использованы составы на основе эпоксидных смол марок: ЭД-20, Elan-TechEC 57, L, EPR 320 и аминных отвердителей: полиэтиленполиамин (ПЭПА), W61, EPH 161 и EPH 943 (таблица 2.1). Отверждение этих материалов может происходить при комнатной температуре в течение 24 ч, однако, для ускорения процесса их нагревали до температуры $+80\pm 2^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Все испытания проводили через 24 ч. после их изготовления. В работе также использовались эпоксидные связующие марки Araldite LY 8615 с отвердителем Aradur 8615 и связующее марки Epolam 2017 (таблица 2.2).

При проведении лабораторных испытаний использовали состав ЭД-20 + ПЭПА. При изготовлении больших серий образцов углепластиков и базальтопластиков использовалось связующее Araldite LY 8615 с отвердителем Aradur 8615, что связано с его технологичностью (высокой жизнеспособностью и малой вязкостью) и связующее Epolam 2017, для отверждения которого применяли ИК-установку, что обеспечивало быстрый нагрев до нужной температуры $+80^\circ\text{C}$. Все остальные эпоксидные материалы использовались для их сравнения с составом ЭД-20 + ПЭПА.

В качестве волокнистых армирующих материалов использовались углеродные ленты и ткани: ткань саржевого плетения GG 200T A-38-3K-200 tex, биаксиальная углеродная ткань марки 12K-1270-410 ($+45^\circ/-45^\circ$), биаксиальная углеродная ткань марки Angeloni CBX-300 и однонаправленная лента FibArmTape-230/300. В качестве армирующего материала также использована биаксиальная базальтовая ткань БТ400 ($0/90^\circ$). Свойства армирующих материалов представлены в таблице 2.3. Использование в работе волокнистых армирующих материалов разной структуры (ткани саржевого плетения и однонаправленной ленты) связано с необходимостью оценки ее влияния на свойства ПКМ при двухфазной схеме армирования.

Таблица 2.1 – Свойства эпоксидных составов

Свойства	Эпоксидные составы		
	Отечественные	Импортные	
Смола	ЭД-20	Elan-Tech EC 57	L
Отвердитель	ПЭПА	W61	EPH 161
Массовая доля эпоксидных групп в смоле, %	20-22,5		
Массовая доля гидроксильных групп в смоле, %	1,7	1,0	1,5
Массовая доля летучих, не более, %	0,2	0,4	0,5
Вязкость смолы, при 25°C, Па·с	13-20	10-12	8-10
Вязкость отвердителя, при 25°C, Па·с	0,25	0,1-0,15	0,15-0,25
Плотность смолы, кг/м ³	1110-1230	1200-1250	
Плотность отвердителя, кг/м ³	960-1010	920-980	
Жизнеспособность связующего при 23°C, мин	≈25	70-80	40-50
Режимы отверждения	при 23°C – 24 ч или при 80°C – 1 ч		
Максимальное удлинение при разрыве, %	0,5	1,5-2,0	1,8-2,5
Предел прочности при растяжении, МПа	45-55	70-85	90-110

Таблица 2.2 – Свойства эпоксидных связующих

Свойства	Импортные эпоксидные связующие	
	Еполам 2017	Araldite LY 8615
Смола	Еполам 2017 Resin	Araldite LY 8615 Resin
Отвердитель	Еполам 2017 Hardener	Aradur 8615 Hardener
Вязкость готового связующего, при 25°C, Па·с	0,45-0,55	0,48-0,58
Время гелеобразования, мин	при 23°C – 80 мин	при 80°C ≈35 мин при 100°C ≈20 мин при 140°C 3-5 мин
Жизнеспособность при 23°C, мин	30-40	850-980
Плотность отвержденного материала, кг/м ³	960	1110
Режимы отверждения	80°C – 360 мин или 36 ч при 23°C	80°C – 90 мин 150°C – 60 мин
Максимальное удлинение при разрыве, %	5,5	1,5-2,0
Предел прочности при растяжении, МПа	130	40-45
Предел прочности при изгибе, МПа	70-75	95-100
Модуль упругости при изгибе, МПа	3000	2850

Свойства материалов, которые использовались в качестве материалов жидкой фазы для дополнительной системы армирования, приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.3 – Свойства волокнистых армирующих материалов

Свойства	Значение показателя
Углеродная ткань GG 200T A-38-3K-200 tex	
Тип плетения	Саржевое 2x2
Удельная масса, г/м ²	190
Модуль упругости, ГПа	240
Предел прочности при растяжении, МПа	3800
Толщина, мм	0,2
Углеродная лента FibArmTape-230/300	
Направление волокон	0°
Удельная масса, г/м ²	230
Модуль упругости, ГПа	245
Предел прочности при растяжении, МПа	4300
Толщина, мм	0,21
Биаксиальная углеродная ткань марки 12K-1270-410	
Направление армирования	+45°/-45°
Удельная масса, г/ м ²	420
Модуль упругости, ГПа	240
Предел прочности при растяжении, МПа	4200
Толщина, мм	0,6
Биаксиальная углеродная ткань марки Angeloni CBX-300	
Направление армирования	+45°/-45°
Удельная масса, г/м ²	300
Модуль упругости, ГПа	232
Толщина, мм	0,6
Биаксиальная базальтовая ткань марки БТ400	
Направление армирования	0/90°
Удельная масса, г/м ²	400
Толщина, мм	0,63

Таблица 2.4 – Свойства материалов, используемых в качестве жидкой фазы

Свойства	Материал жидкой фазы
Мономер	
Химическое название	Диметакрилат триэтиленгликоля
Химическая формула	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
Механизм отверждения	Анаэробный
Диапазон температур, °С	-60...+150
Модуль упругости при растяжении, МПа	3600
Относительное удлинение при растяжении, %	2,3
Эластомер	
Механизм отверждения	Материалы холодной вулканизации, у которых образование трехмерной структуры происходит при комнатной температуре по поликонденсационному механизму
Химическая формула	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}''\text{O}[\text{—Si—O—}]_n\text{R}'' \\ \\ \text{R}' \end{array}$
Диапазон температур, °С	-60...+300
Относительное удлинение при растяжении, не менее %	100
Синтетический воск	
Состав	Смесь сложных эфиров ($\approx 70\%$), ненасыщенных углеводородов ($\approx 15\%$) и карбоновых кислот ($\approx 15\%$)

В качестве материалов дополнительной системы армирования применяли три состава: анаэробный герметик, основным компонентом которого является диметакрилат триэтиленгликоля, двухкомпонентный силиконовый герметик с нейтральной системой отверждения (Юнисил-9628) и синтетический воск (таблица 2.4). Все эти три материала в работе получили условное название – материал жидкой фазы.

2.2. Методы исследований

Исследование влияния материалов жидкой фазы (диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового герметика) на изменение реокинетических характеристик эпоксидного связующего осуществлялось путем определения изменения вязкости исследуемых составов во времени с помощью реометра MCR702 (рисунок 2.1) в системе плоскость-конус CP25-1 ($\alpha=1,0^\circ$) со скоростью сдвига 100 с^{-1} при температурах $+40$, $+60$ и $+80^\circ\text{C}$ и вискозиметра CAP 2000 Brookfield.

Кинетика процесса взаимодействия диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового герметика с эпоксидным связующим оценивалась методом ИК-спектроскопии с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet iS10 (рисунок 2.2).

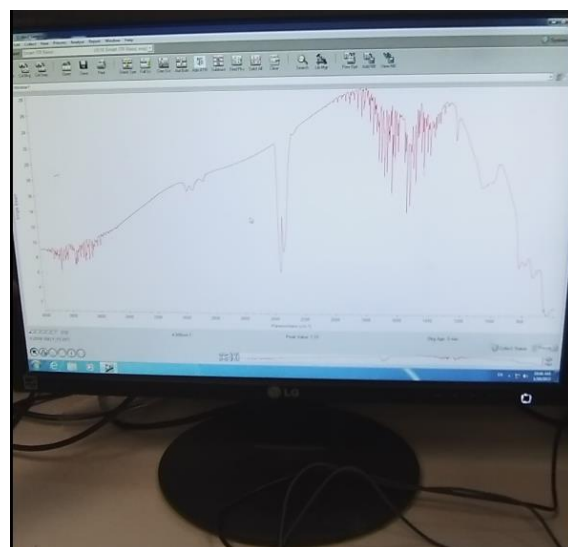
Оценку адгезионной прочности методом pull-out в системе элементарное волокно – полимерная матрица (в состав которой вводили в качестве материалов жидкой фазы диметакрилат триэтиленгликоля и силиконовый герметик) проводили с помощью следующего оборудования: разрывной машины Textechno FAVIMAT+ (рисунок 2.3, а); специальной приставки с оснасткой для захвата элементарного волокна (рисунок 2.3, б). После отверждения полученные образцы (рисунок 2.3, в) подвергались испытанию путем вытягивания элементарного волокна из отвержденного полимерного состава с фиксацией прикладываемого усилия.



Рисунок 2.1 – Реометр MCR702



а)



б)

Рисунок 2.2 – ИК-Фурье спектрометр Nicolet iS10 (а), фото экрана в процессе выполнения ИК-спектроскопии (б)

Для ускорения процесса отверждения, тигель со связующим и установленным в него волокном, нагревали. Испытание образцов проводили не менее чем через 24 ч. после их изготовления. Количество образцов для каждой серии испытаний составляло 15 шт., однако в процессе проведения испытаний

часть образцов оказались бракованными, т.к. в процессе испытаний волокно не вытягивалось из матрицы, а разрушалось. Минимальное количество образцов в каждой серии испытаний составило 5 шт. для углеродного волокна и 12 шт. для базальтового.

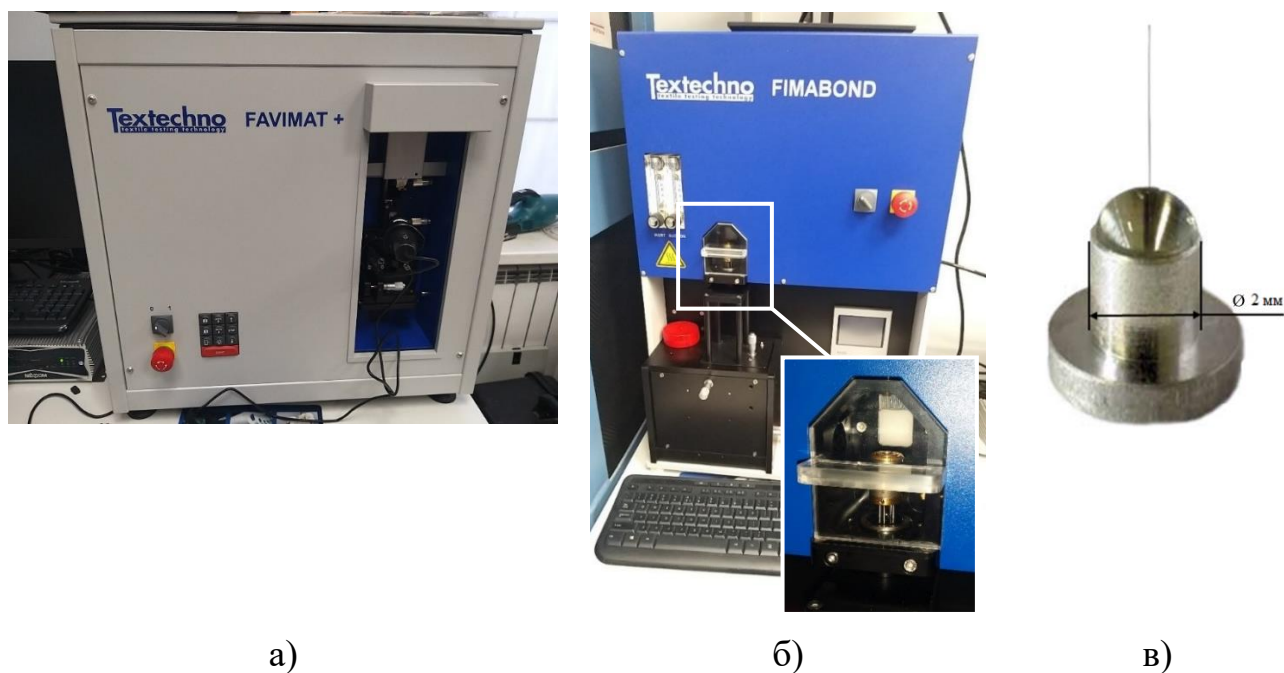
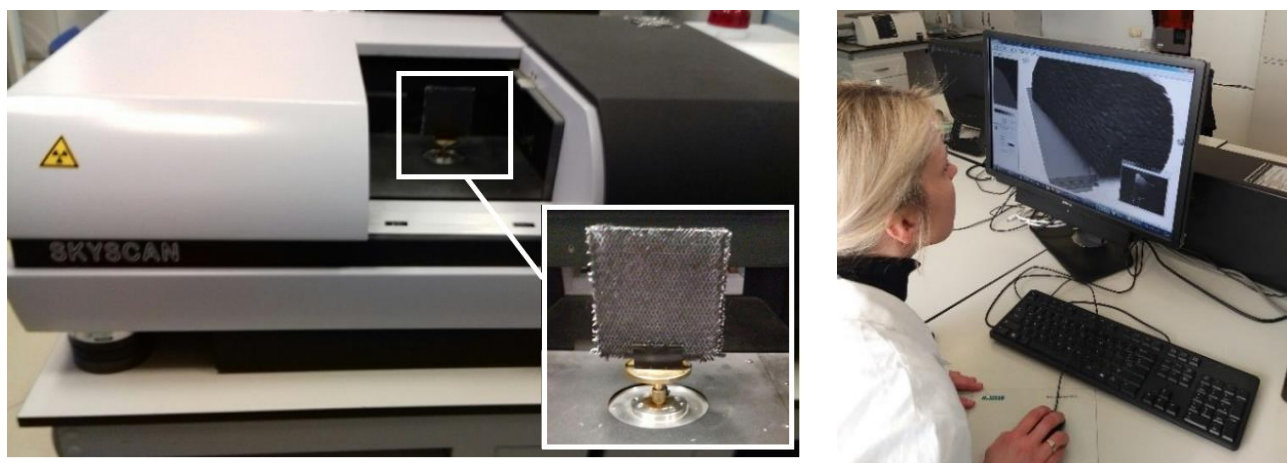


Рисунок 2.3 – Фото оборудования для выполнения испытаний методом pull-out (а) и изготовления образцов (б), фото образца (в)

Изучение структуры ПКМ с двухфазной схемой армирования выполнялось на образцах углепластиков с помощью рентгеновского микротомографа марки SkyScan 1172 (рисунок 2.4).

Микроанализ структуры ПКМ с двухфазной схемой армирования осуществлялся с помощью микровизора Vizo-MET-221 и цифрового микроскопа Eakins HDMI 1080P.

Идентификация материала жидкой фазы в структуре ПКМ осуществлялась с помощью специально разработанной и запатентованной методики (Патент РФ 2763987), заключающейся в выполнении активной инфракрасной термографии с помощью тепловизора Testo 875-1i в среде постоянного магнитного поля.



а)

б)

Рисунок 2.4 – Рентгеновский микротомограф марки SkyScan 1172 с установленным образцом углепластика (а); процесс оценки структуры углепластиков с двухфазной схемой армирования (б)

Исследование влияния схем армирования материалом жидкой фазы на прочность эпоксидной матрицы осуществлялось на основании измерений изгибной жесткости (Патент РФ 2745947) и прочности при растяжении углепластиков, в которых в качестве материала жидкой фазы использован силиконовый герметик, расположенный по различным схемам. Жесткость испытуемых образцов определяли по величине суммарного относительного прогиба. Испытания проводили при консольном закреплении образцов, фиксации величины прогиба при заданном усилии изгиба.

Испытания по определению прочности при межслоевом сдвиге осуществлялось методом короткой балки.

Оценка температур стеклования ПКМ, армированных материалом жидкой фазы, выполнялась на образцах базальтопластиков с использованием в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля, силиконового герметика и синтетического воска методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью дифференциально-сканирующего калориметра DSC 204 F1 (Phoenix® NETZSCH-GERAETEBAU GmbH) (рисунок 2.5).



Рисунок 2.5 – Фото прибора DSC 204 F1
(Phoenix® NETZSCH-GERAETEBAU GmbH)

Фазовый состав отвержденных углепластиков и базальтопластиков определяли с помощью термогравиметрического анализатора TG 209F1 Libra.

Оценка влияния количества и химической природы материала жидкой фазы на прочность ПКМ осуществлялась при испытаниях на растяжение и удар при различных температурах.

Испытания на растяжение проводились с помощью испытательной машины УТС 110М-50 со скоростью перемещения активного захвата 2 мм/мин с использованием системы температурных испытаний СТИ ТС 3 (рисунок 2.6) при положительной температуре $23\pm 2^\circ\text{C}$ и при отрицательных температурах -30°C и -50°C . Перед испытанием все образцы предварительно выдерживались при соответствующих отрицательных температурах в климатических камерах КМН-64S, PozisFH-258-1 или в жидкостном криостате LOIP FT-311-80. Количество образцов для каждого цикла испытаний составляло 5-10 шт.

Испытания на ударную прочность выполнялись по методу Шарпи с применением копра маятникового Testsystems ТСКМ-300 (рисунок 2.7). Образцы испытывались при температуре $23\pm 2^\circ\text{C}$ и после выдержки в климатической камере КМН-64S при -30°C и -50°C в течение 30 суток.

Исследование упругих свойств ПКМ с двухфазной схемой армирования осуществлялись с помощью динамомеханического анализатора DMA 242 EArtemis (рисунок 2.8) с постоянной частотой нагружения на следующих режимах: частота колебаний 1 Гц; амплитуда 60 мкм; коэффициент пропорциональности 1,1;

скорость нагрева составляла 2°С/мин. Количество образцов для каждого цикла испытаний составляло 5-10 шт.

Испытания на усталостную прочность при растяжении выполнялись с помощью универсальной испытательной машины Zwick Z 100 (рисунок 2.9). Количество циклов нагружения составило: 100, 500 и 1000. После реализации каждого блока нагружения выполнялось испытание на растяжение с фиксацией абсолютного разрывного усилия. Нагрузка при циклическом нагружении задавалась равной 70% от прочности при растяжении. Скорость нагружения составила 10 мм/мин. Количество образцов для каждого цикла испытаний составляло 3 шт.

Остаточные напряжения определялись консольным методом (рисунок 2.10). Пластины, на которую наносили исследуемые эпоксидные составы с материалом жидкой фазы, изготавливали по инфузионной технологии из одного слоя углеродной ткани саржевого плетения марки GG 200T и эпоксидного связующего Erolam 2017. Пластины нарезают на образцы 100x10 мм, на которые наносили исследуемые составы и после их отверждения измеряли величину отклонения свободного конца пластины. Значение остаточных напряжений $\sigma_{\text{ост}}$, с точностью до 1%, находили по формуле (2.1).

$$\sigma_{\text{ост}} = \frac{E \cdot h \cdot t^3}{3l^2(t + \Delta t) \cdot \Delta t}, \quad (2.1)$$

где E – модуль упругости подложки, МПа; h – отклонение свободного конца консоли образца, см; l – длина консоли образца, см; t – толщина подложки, см; Δt – толщина слоя эпоксидного олигомера, см.

За результат испытаний принималось среднее значение из трех испытаний.



а)



б)



в)



г)

Рисунок 2.6 – Фото машины для испытаний при отрицательных температурах УТС 110М-50 с установленной системой температурных испытаний СТИ ТС 3 и подключенным баллоном с жидким азотом (а), фото образца внутри камеры в процессе испытаний при -50°C (б), фото панели управления СТИ ТС 3 при испытаниях при -30°C (в) и при -50°C (г)



а)

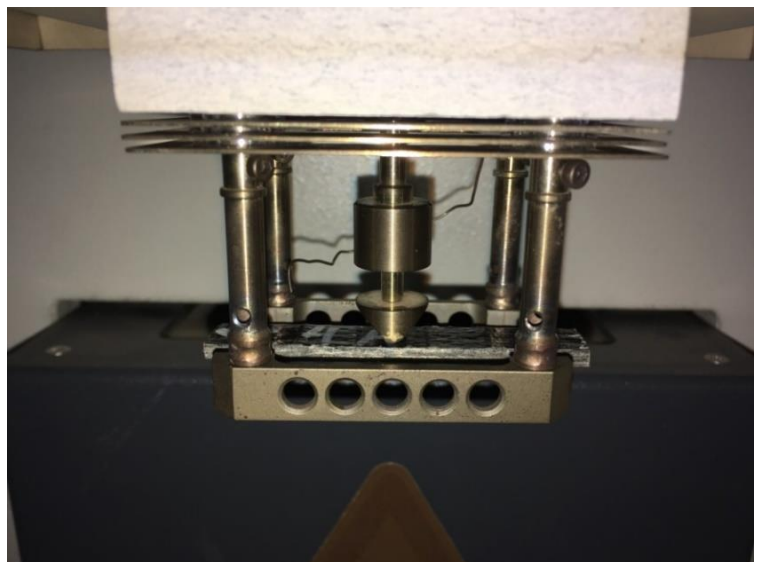


б)

Рисунок 2.7 – Фото копра маятникового Testsystems ТСКМ-300 (а), процесс установки образца (б)



а)

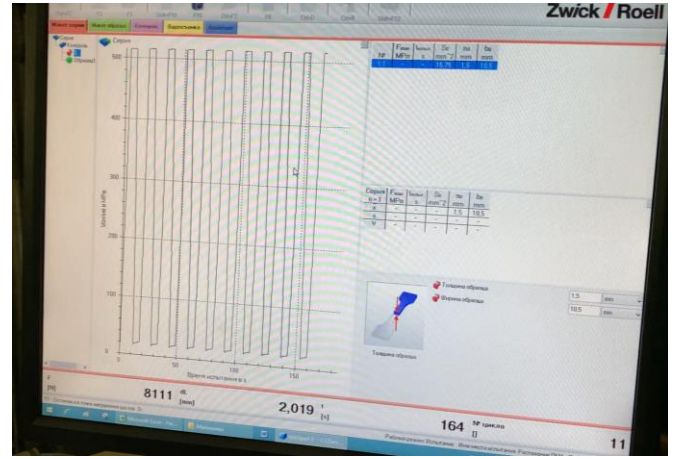


б)

Рисунок 2.8 – Фото оборудования DMA 242 EArtemis (а) и образца ПКМ (б)



а)



б)

Рисунок 2.9 – Фото образца, установленного в захватах универсальной испытательной машины Zwick Z 100 (а), фото экрана в процессе циклических испытаний при растяжении

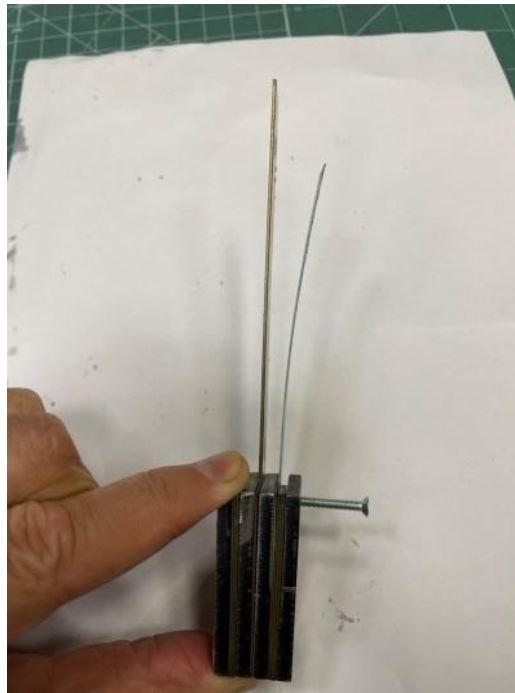


Рисунок 2.10 – Фото образца для оценки остаточных напряжений после отверждения

Испытания на циклический изгиб осуществлялось с помощью специально разработанной и изготовленной испытательной установки (Патент РФ 2788917) (рисунок 2.11).



а)



б)

Рисунок 2.11 – Фото установки для циклических испытаний при изгибе: вид спереди (а) и сбоку (б)

Амплитуда циклического изгибающего нагружения принималась равной 70% от величины максимального прогиба каждого типа образцов. Частота нагружения составила 5 Гц, количество циклов принималось равным 100 тыс. Определение прочности после циклического изгибающего нагружения осуществлялось методом трехточечного изгиба с помощью машины для испытаний конструкционных материалов УТС 110М-50 со скоростью нагружения 10 мм/мин. Количество образцов для каждого цикла испытаний составляло 5 шт.

Пористость образцов углепластиков определялась методом гидростатического взвешивания.

Для интенсификации процесса отверждения исследуемых эпоксидных составов использовали инфракрасную установку Trommelberg IR3C Standard (максимальная площадь поверхности нагрева 1,2 x 1,0 м).

Оценка влияния материала жидкой фазы на обрабатываемость ПКМ с двухфазной схемой армирования осуществлялась на основании изучения

изменения шероховатости (Ra) поверхности реза с помощью профилометра модели 130 (степень точности 1) после фрезерования.

Моделирование напряженно-деформированного состояния ПКМ с двухфазной схемой армирования осуществлялось в модуле Static Structural конечно-элементного пакета Ansys Mechanical версии 2019R3. Моделирование динамических нагрузок проводилось на образце углепластика в программе ANSYS, TransientStructural.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАТЕРИАЛОВ ЖИДКОЙ ФАЗЫ НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ЭПОКСИДНЫМ СВЯЗУЮЩИМ

Для оценки прочностных характеристик ПКМ с двухфазной схемой армирования первоначально необходимо определить наличие (или отсутствие) химического взаимодействия между материалами жидкой фазы и эпоксидным связующим.

3.1. Реокинетические исследования эпоксидного связующего при использовании в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового герметика

Изучение влияния материала жидкой фазы на кинетику процесса отверждения эпоксидного материала осуществлялось экспериментально (рисунок 3.1) по методике, описанной в работах [45, 71, 151, 155, 156, 213]. Значение динамической вязкости определяли с помощью реометра MCR702 в системе плоскость-конус CP25-1 ($\alpha=1,0^\circ$) со скоростью сдвига 100 с^{-1} при температурах $+40$, $+60$ и $+80^\circ\text{C}$ для трех составов:

1. ЭД-20 + ПЭПА;
2. ЭД-20+ ПЭПА + диметакрилат триэтиленгликоля;
3. ЭД-20+ ПЭПА + силиконовый герметик.

Выбор данной эпоксидной смолы и отвердителя связан с очень высокой скоростью химической реакции, что позволило сократить продолжительность проведения экспериментальных исследований.

В данной части работы количество материала жидкой фазы составляло 20 мас. ч. на 100 мас. ч. эпоксидного состава.

По полученным экспериментальным данным (рисунок 3.1) были определены значения времени гелеобразования ($\tau_{\text{ГЕЛ}}$), констант нарастания вязкости, построена зависимость обратного времени гелеобразования от константы нарастания вязкости и рассчитаны значения энергии активации для каждого исследуемого состава [93, 97, 245].

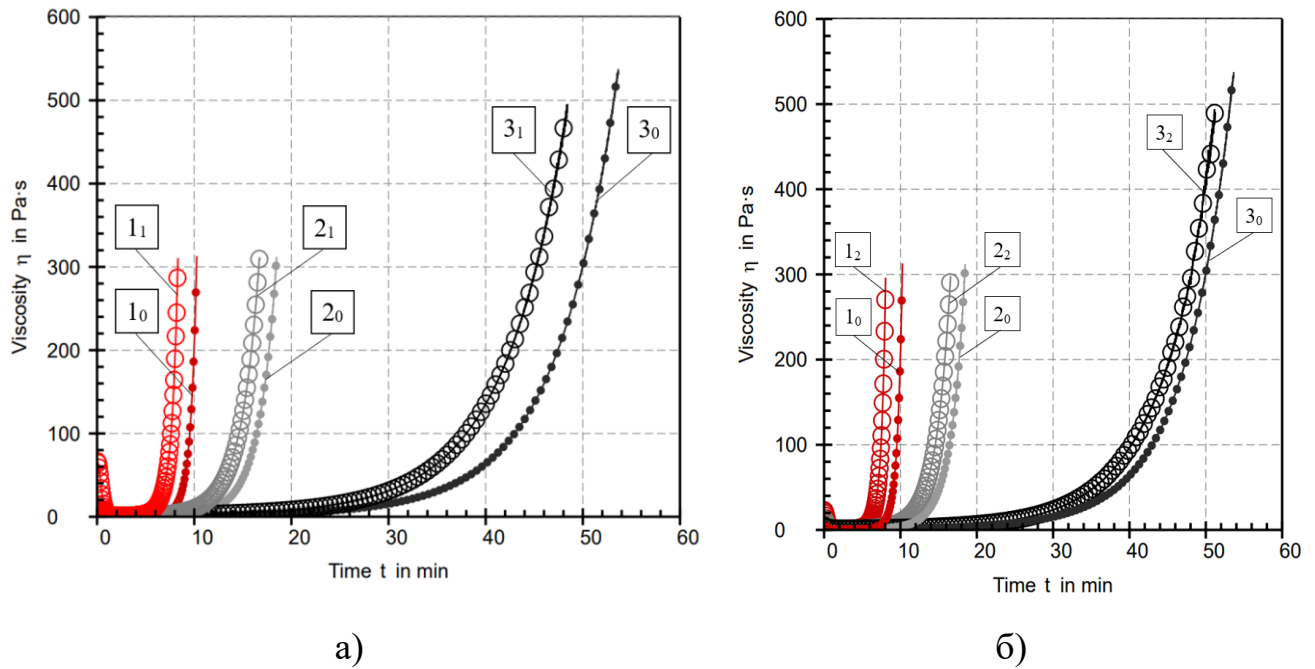


Рисунок 3.1 – Зависимость вязкости от времени для эпоксидного состава (ЭД-20+ПЭПА) при температурах: +40°C (3_0); +60°C (2_0) и +80°C (1_0); этого же эпоксидного материала с диметакрилатом триэтиленгликоля при температурах: +40°C (3_1); +60°C (2_1) и +80°C (1_1) (а); этого же эпоксидного материала с силиконовым герметиком при температурах: +40°C (3_2); +60°C (2_2) и +80°C (1_2) (б)

Время гелеобразования было определено путем экстраполяции величины $1/\eta$ к нулевому значению $1/\eta = f(t)$ при $\eta \rightarrow \infty$. По результатам экспериментального определения вязкости, было получено ограниченное количество точек величины $1/\eta$, что привело к некоторой погрешности, однако, по мнению авторов работ [155, 260] она не должна превышать 5%. Полученные результаты, для удобства их анализа, приведены в таблице 3.1 [93].

Таблица 3.1 – Результаты графического определения времени гелеобразования исследуемых составов

Время гелеобразования исследуемых составов материалов при температуре, °С		
+40	+60	+80
ЭД-20 + ПЭПА		
ЭД-20 + ПЭПА + диметакрилат триэтиленгликоля		
ЭД-20 + ПЭПА + силиконовый герметик		

Процесс отверждения при температуре +80°С протекает с очень высокой скоростью, что еще больше снижает точность определения времени гелеобразования. Однако, анализ полученных результатов показал, что значения времени гелеобразования при одних и тех же температурах для всех исследованных составов лежат в пределах допустимой погрешности и составляют менее 5%.

Для оценки влияния отдельных компонентов силиконового герметика на кинетику процесса гелеобразования, дополнительно были проведены

экспериментальные исследования и получены зависимости вязкости от времени для эпоксидного материала при его совмещении только с одним из компонентов силиконового герметика (основы без катализатора). Значения времени гелеобразования такого состава для температур +40, +60 и +80°C составило 59, 17,5 и 8,7 мин соответственно, что практически совпадает с данными, приведенными в таблице 3.1.

Зависимость вязкости η от времени t (рисунок 3.1) может быть удовлетворительно описана экспоненциальным уравнением:

$$\eta = \eta_0 \exp(k_\eta t), \quad (3.1)$$

где η_0 – начальная вязкость, k_η – константа нарастания вязкости.

Определение значений констант нарастания вязкости для всех исследуемых составов и температур выполнялось графическим способом при спрямлении зависимости (3.1) в полулогарифмических координатах (3.2).

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + k_\eta \cdot t. \quad (3.2)$$

Уравнение (3.2) является линейным $y=a+bx$, где $b= k_\eta$ и на основании построенных зависимостей $\ln \eta - t$ (вязкости от времени) (таблица 3.2), были определены значения констант нарастания вязкости (k_η) для изучаемых составов, которые приведены в таблице 3.3 [93, 245].

Таблица 3.2 – Результаты графического определения констант нарастания вязкости

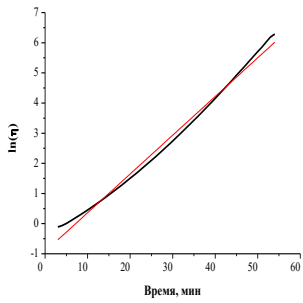
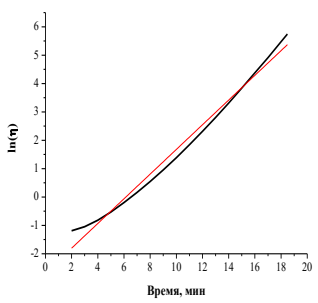
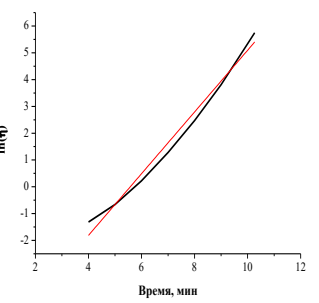
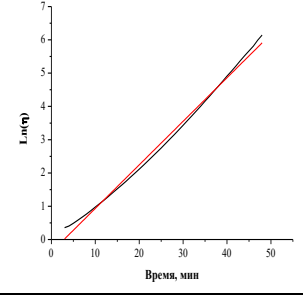
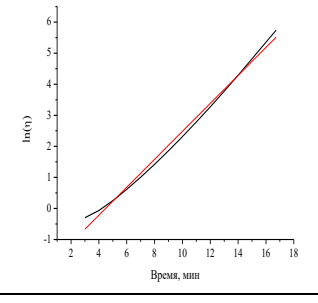
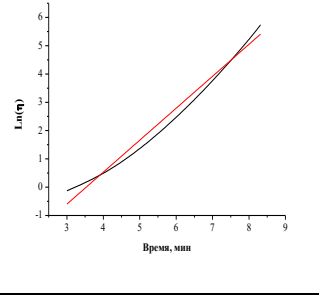
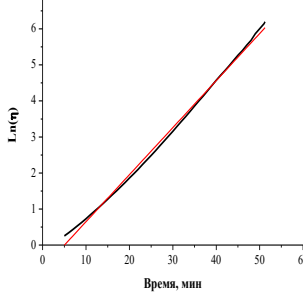
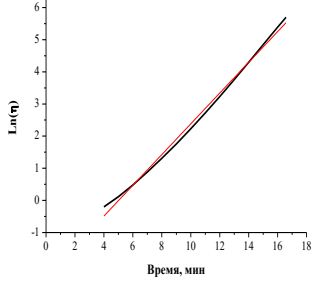
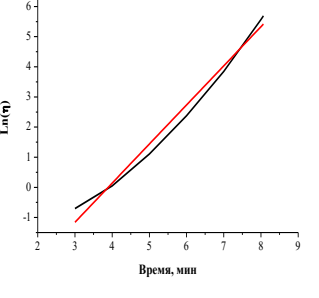
Зависимости $\ln \eta$ от времени при температуре, °С		
+40	+60	+80
ЭД-20 + ПЭПА		
$y = -0,92358 + 0,12815x$ $R^2 = 0,9919$ 	$y = -2,67289 + 0,43512x$ $R^2 = 0,9854$ 	$y = -6,42149 + 1,15174x$ $R^2 = 0,9827$ 
ЭД-20 + ПЭПА + диметакрилат триэтиленгликоля		
$y = -0,37578 + 0,13096x$ $R^2 = 0,9943$ 	$y = -2,01843 + 0,45019x$ $R^2 = 0,9925$ 	$y = -3,98627 + 1,12948x$ $R^2 = 0,9759$ 
ЭД-20 + ПЭПА + силиконовый герметик		
$y = -0,65733 + 0,13055x$ $R^2 = 0,9969$ 	$y = -2,39855 + 0,47812x$ $R^2 = 0,9948$ 	$y = -2,1461 + 1,19776x$ $R^2 = 0,9797$ 

Таблица 3.3 – Значения констант нарастания вязкости при разных температурах в зависимости от материала жидкой фазы

Материал жидкой фазы	Константы нарастания вязкости k_η , при температуре, °C		
	+40	+60	+80
Без материала жидкой фазы	0,129	0,435	1,152
Диметакрилат триэтиленгликоля	0,131	0,450	1,129
Силиконовый герметик	0,131	0,478	1,198

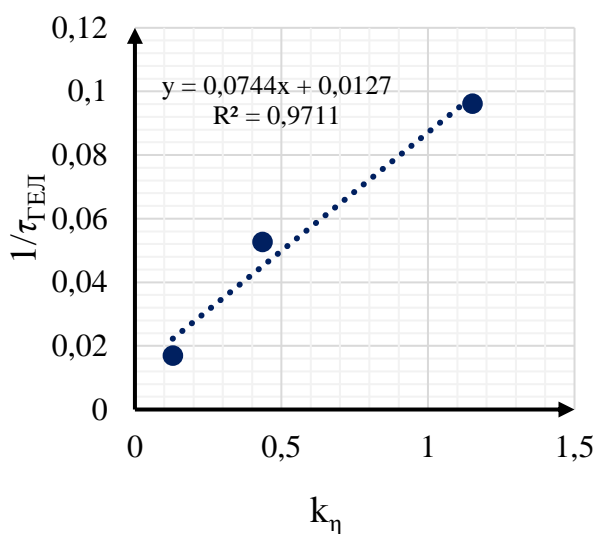
Анализ полученных результатов (таблица 3.3) показывает, что при температуре +40°C изменение k_η , по сравнению с составом без материала жидкой фазы, не превышает ~1,5%. При температуре +60°C наблюдается некоторое увеличение k_η , так для состава с диметакрилатом триэтиленгликоля, повышение константы нарастания вязкости составило ~3%, а для состава с силиконовым герметиком ~9%. При температуре +80°C, изменение k_η для состава с диметакрилатом триэтиленгликоля составило ~2%, а с силиконовым герметиком ~4%. В еще меньшей степени изменились константы нарастания вязкости для эпоксидного материала при его совмещении только с основой силиконового герметика (без катализатора). Значения констант нарастания вязкости при температурах +40, +60 и +80°C составили 0,131, 0,458 и 1,201 соответственно [93].

Таким образом, на основании результатов экспериментальных исследований установлено, что введение в эпоксидный состав материалов жидкой фазы в количестве 20 мас. ч. не привело к существенному изменению констант нарастания вязкости, что указывает на отсутствие между ними химического взаимодействия.

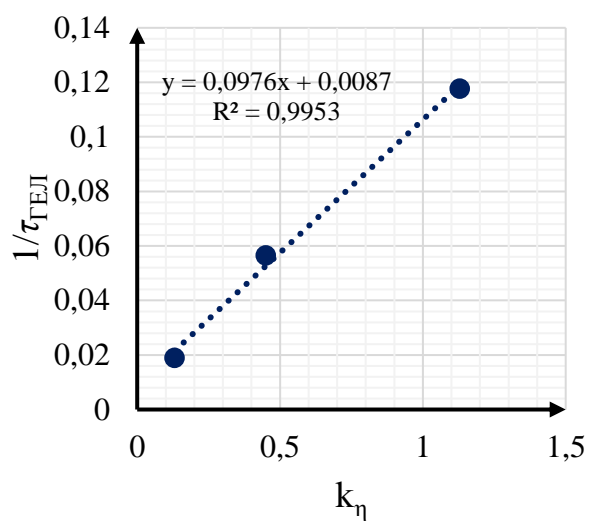
Время гелеобразования $\tau_{\text{ГЕЛ}}$ и кинетическая константа нарастания вязкости k_η связаны между собой экспоненциальной зависимостью (3.3).

$$(\tau_{\text{ГЕЛ}})^{-1} \sim k_\eta. \quad (3.3)$$

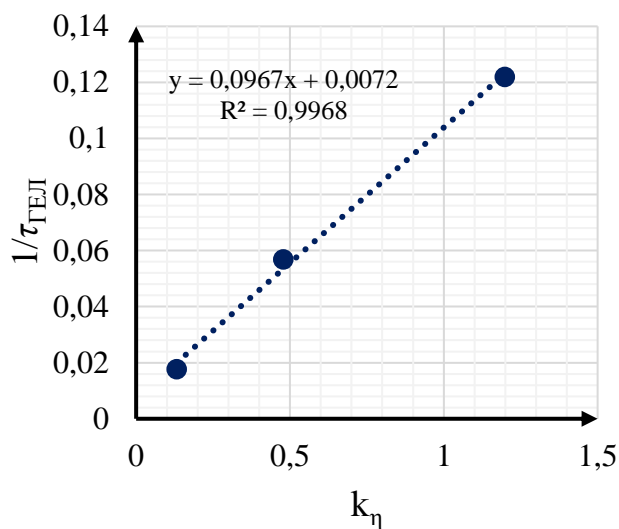
При выполнении зависимости (3.3) все точки должны оказаться на одной прямой (рисунок 3.2).



а)



б)



в)

Рисунок 3.2 – Зависимость обратного времени гелеобразования от константы нарастания вязкости при исследуемых температурах для эпоксидного состава ЭД-20+ПЭПА (а); для этого же эпоксидного материала с диметакрилатом триэтиленгликоля (б); для этого же эпоксидного материала с силиконовым герметиком (в)

Температурная зависимость «вискозиметрической» скорости отверждения, характеризуемая значением константы k_η может быть представлена уравнением Аррениуса:

$$k_{\eta} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\eta}}{RT}\right), \quad (3.4)$$

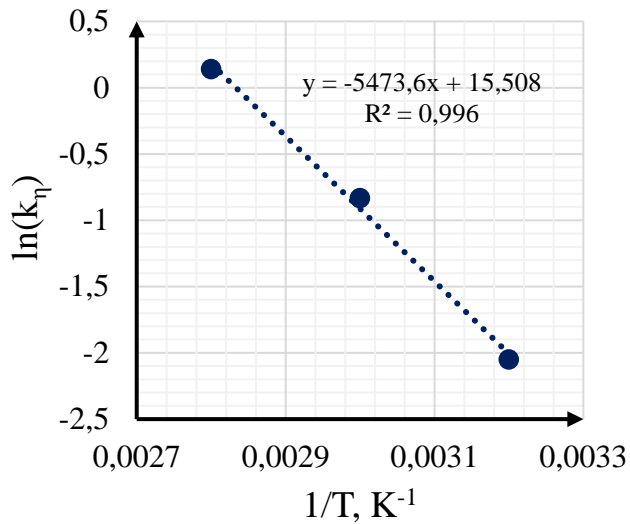
где k_0 – предэкспоненциальный множитель, E_{η} – эффективная энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, К.

Путем решения логарифмического уравнения (3.5) и построения графической зависимости в полуллогарифмических координатах уравнения Аррениуса (рисунок 3.3) [93] найдем значения эффективной энергии активации E_{η} (3.5).

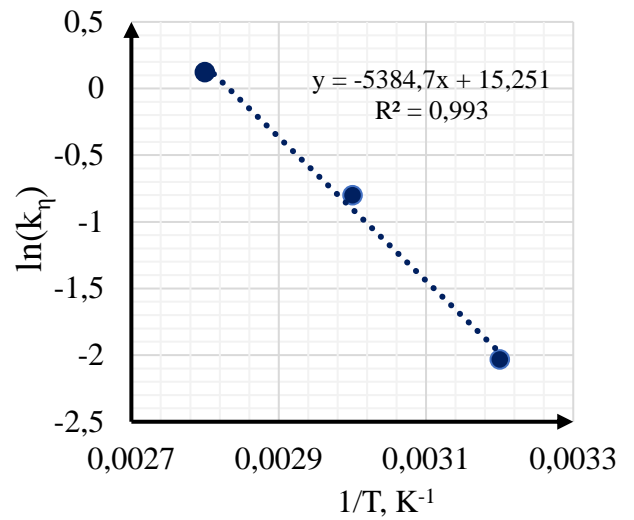
$$\ln k_{\eta} = \ln k_0 - \frac{E_{\eta}}{RT}, \quad (3.5)$$

Уменьшение энергии активации при добавлении в эпоксидный состав материала жидкой фазы будет указывать на снижение активационного барьера, который при химическом взаимодействии преодолеть легче, а увеличение – на его повышение и, соответственно, более резкую зависимость от температуры и более трудное протекание реакции.

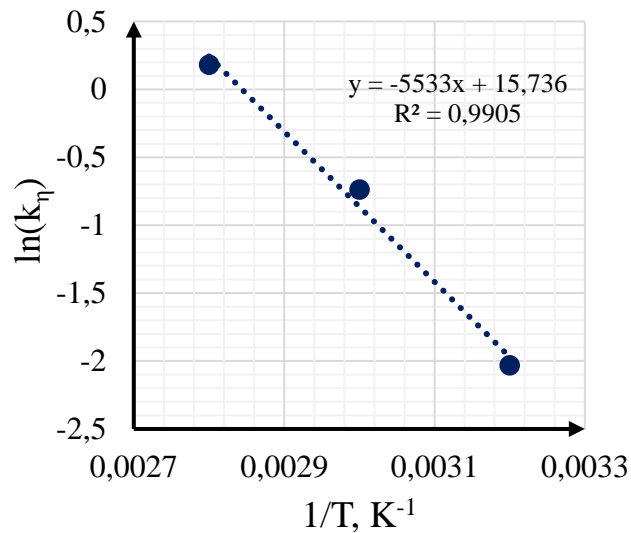
Так как между константой нарастания вязкости и обратным временем гелеобразования существует прямо пропорциональная зависимость, то построив аналогичные зависимости по обратному времени гелеобразования (рисунок 3.4) [93], были получены соответствующие значения энергии активации. Для удобства сравнительной оценки полученных результатов они приведены в таблице 3.4 [93].



a)

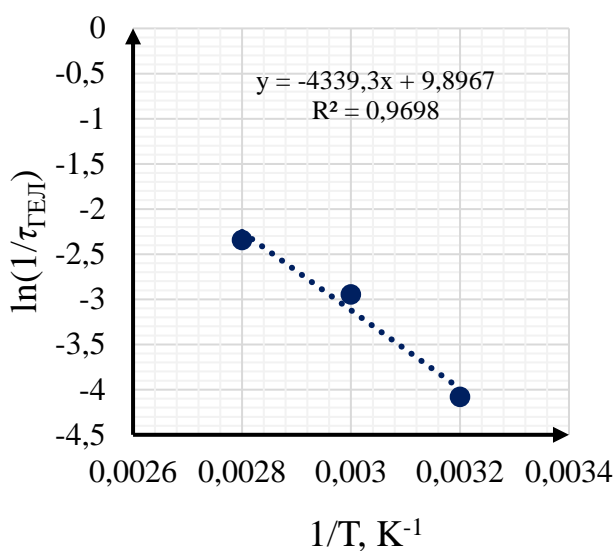


б)

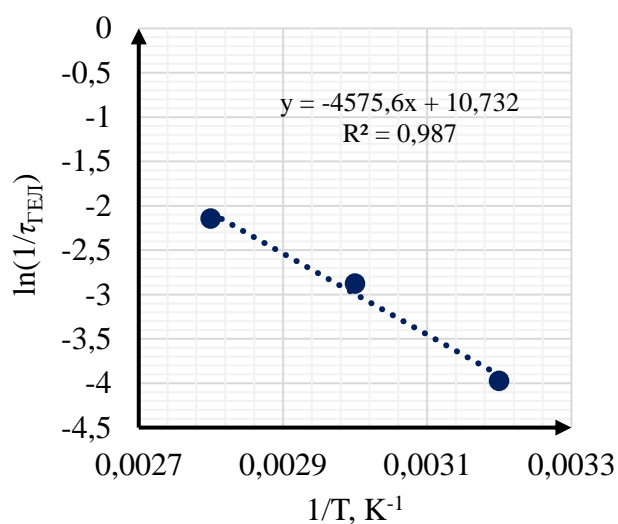


в)

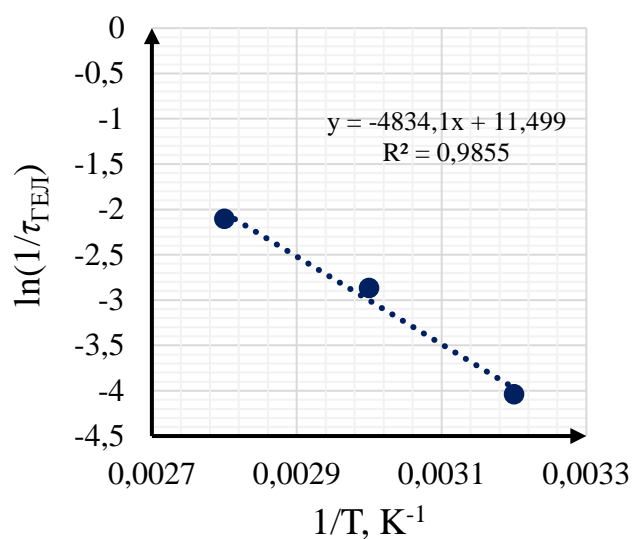
Рисунок 3.3 – Зависимость константы нарастания вязкости в координатах уравнения Аррениуса для эпоксидного состава ЭД-20+ПЭПА (а); для этого же эпоксидного материала с диметакрилатом триэтиленгликоля (б); для этого же эпоксидного материала с силиконовым герметиком (в)



а)



б)



в)

Рисунок 3.4 – Зависимость обратного времени гелеобразования в координатах уравнения Аррениуса для эпоксидного состава ЭД-20+ПЭПА (а); для этого же эпоксидного материала с диметакрилатом триэтиленгликоля (б); для этого же эпоксидного материала с силиконовым герметиком (в)

Таблица 3.4 – Значения энергии активации исследуемых составов

Материал жидкой фазы	Энергия активации E_{η} , кДж/моль	
	По константе нарастания вязкости k_{η}	По обратному времени гелеобразования $1/\tau_{\text{ГЕЛ}}$
Без материала жидкой фазы	45,49	36,06
Диметакрилат триэтиленгликоля	44,75	38,02
Силиконовый герметик	45,98	40,17

Абсолютные расхождения значений энергий активации, вычисленных по константе нарастания вязкости и обратному времени гелеобразования, составляют 6-9 кДж/моль, что согласуется с литературными данными по разбросу величин данного параметра, определенного различными методами [155]. Значения энергии активации, определенные по константе нарастания вязкости, отличаются между собой всего на 1...1,6%, что указывает на отсутствие химического взаимодействия между используемым эпоксидным составом и исследуемыми материалами жидкой фазы.

Значения энергии активации, определенные по обратному времени гелеобразования, отличаются между собой на ~5...10%, что существенно выше, чем при оценке энергии активации по константе нарастания вязкости, но с учетом ошибки определения времени гелеобразования [155, 260], также считается допустимым.

Для состава эпоксидного материала при его совмещении только с основой силиконового герметика (без катализатора), значение энергии активации, определенное по константе нарастания вязкости составляет 46,031 кДж/моль, а по обратному времени гелеобразованию 39,77 кДж/моль [93].

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что между исследуемым эпоксидным составом и используемыми материалами жидкой фазы отсутствует химическое взаимодействие.

3.2. Исследование кинетики процесса взаимодействия связующего с материалами жидкой фазы методом ИК-спектроскопии

Качественная оценка химического взаимодействия между исследуемым эпоксидным составом и материалами жидкой фазы осуществлялась методом инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии) с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet iS10. ИК-спектры были сняты со всех материалов, используемых в качестве жидкой фазы, а также для составов, аналогичных используемым в разделе 3.1 (рисунки 3.5 и 3.6):

1. ЭД-20 + ПЭПА;
2. ЭД-20+ ПЭПА + диметакрилат триэтиленгликоля;
3. ЭД-20+ ПЭПА + силиконовый герметик.

ИК-спектры были получены при комнатной температуре через 10 мин после изготовления всех исследуемых составов. Результаты выполненной ИК-спектроскопии приведены на рисунках 3.5 и 3.6. Для удобства их анализа на одном графике показаны три спектра: для эпоксидного состава, материала жидкой фазы и их смесей. Получить аналогичные спектры с использованием синтетического воска данным методом невозможно. Поэтому на данном этапе работы проводились исследования кинетики процесса взаимодействия эпоксидного состава только с диметакрилатом триэтиленгликоля и силиконовым герметиком.

Исследование кинетики процесса взаимодействия эпоксидного состава с материалами жидкой фазы выполнялось на основании оценки смещения валентных колебаний ИК-спектров.

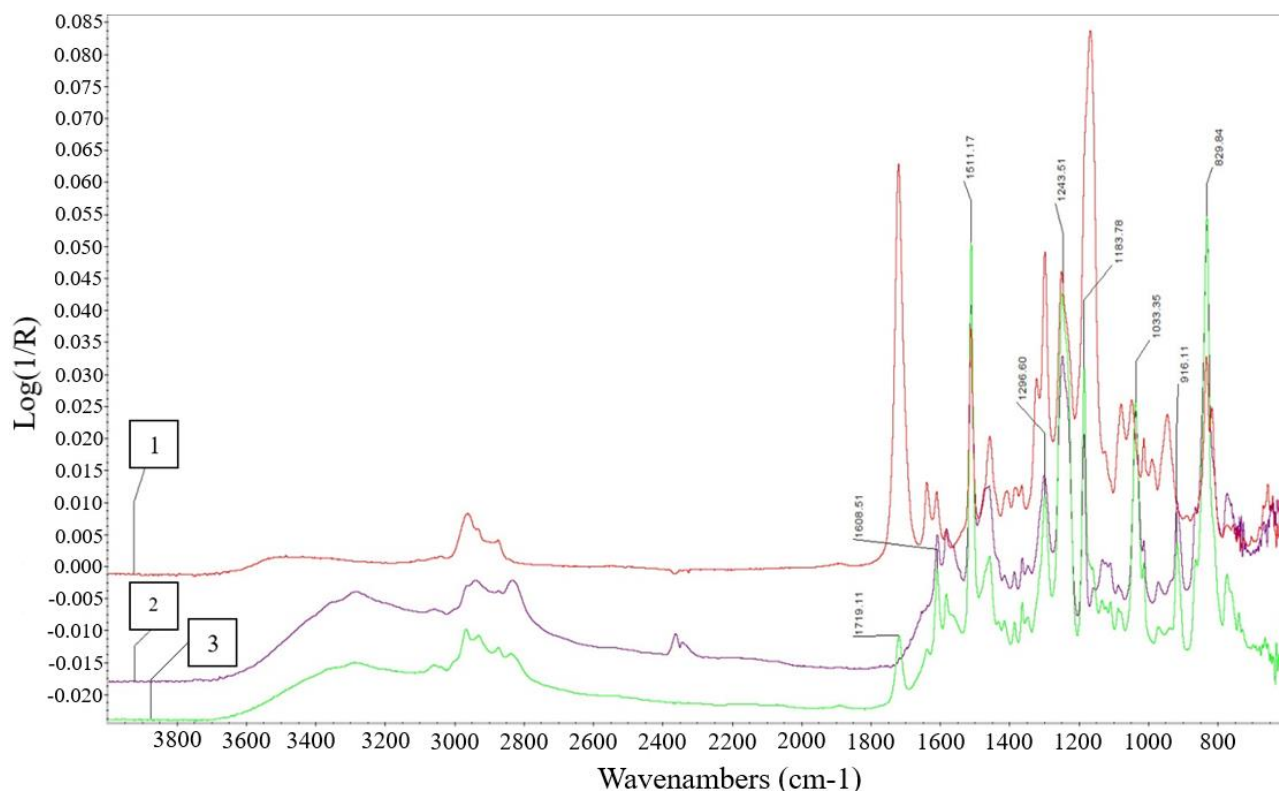


Рисунок 3.5 – ИК-спектры: диметакрилат триэтиленгликоля (1), эпоксидный состав ЭД-20+ПЭПА (2), смесь эпоксидного состава с диметакрилатом триэтиленгликоля (3)

Анализ полученных ИК-спектров показал, что если в качестве материала жидкой фазы использовать диметакрилат триэтиленгликоля в количестве 30 мас. ч. на 100 мас. ч. эпоксидного состава, то наблюдается незначительное уменьшение волновых чисел в диапазоне 3200–3500 см^{-1} , что указывает на уменьшение силовой постоянной связи О-Н. Также валентное колебание связи С=О в смеси (рисунок 3.5 (спектр 3)) проявляется с меньшим волновым числом, чем наблюдаемое для чистого диметакрилата триэтиленгликоля (рисунок 3.5 (спектр 1)), что также указывает на уменьшение силовой постоянной для этой связи. Эти эффекты объясняются переносом части электронной плотности из межмолекулярного пространства связей О-Н и С=О, сопровождающимся образованием водородной связи О-Н---О=С. Одновременно наблюдается смещение интенсивной полосы около 1160 см^{-1} , которая отвечает валентным колебаниям С-О олигооксиэтиленового фрагмента, что может быть связано с закреплением

последнего на макромолекулах эпоксидного олигомера посредством водородных связей $O-H \cdots O-CH_2-$ [97].

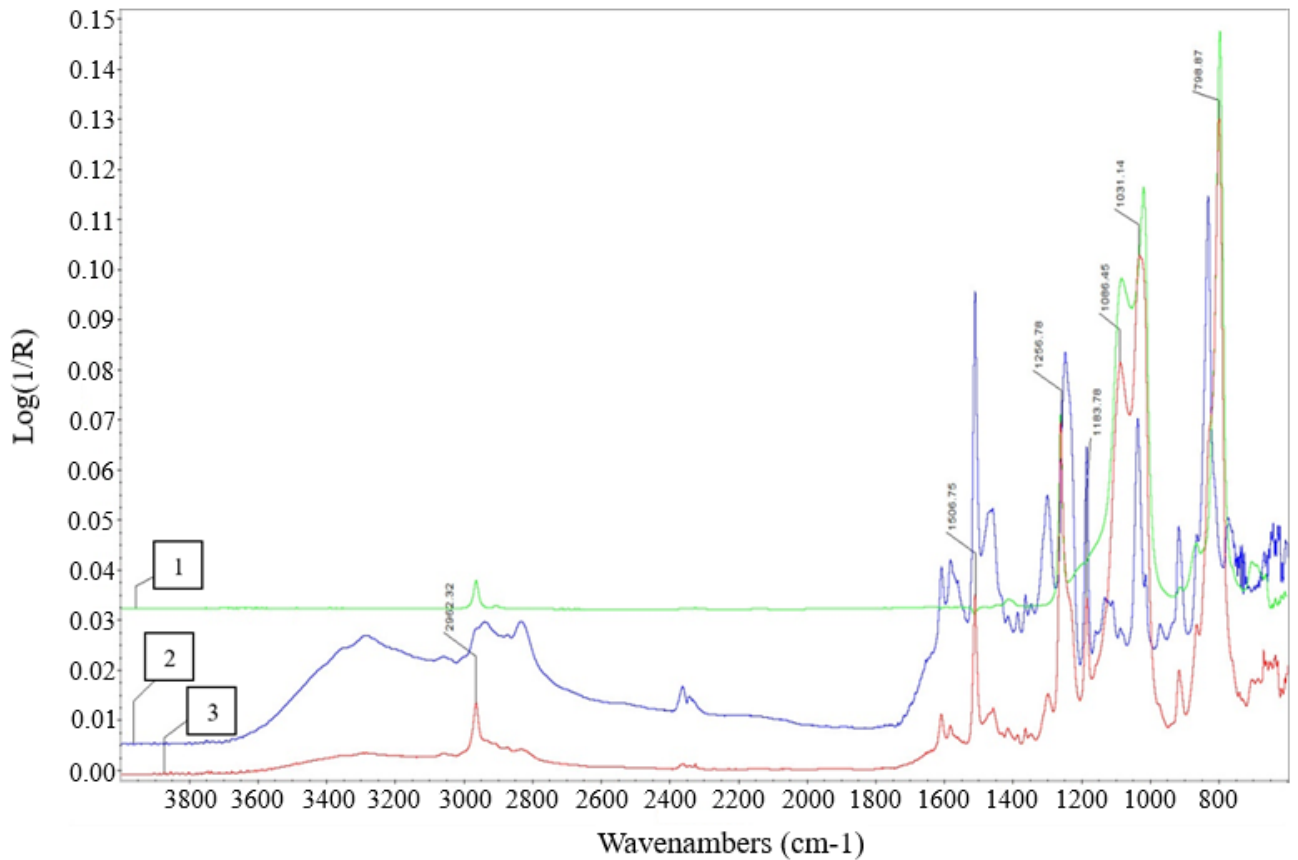


Рисунок 3.6 – ИК-спектры: силиконовый герметик (1), эпоксидный состав ЭД-20+ПЭПА (2), смесь эпоксидного состава с силиконовым герметиком (3)

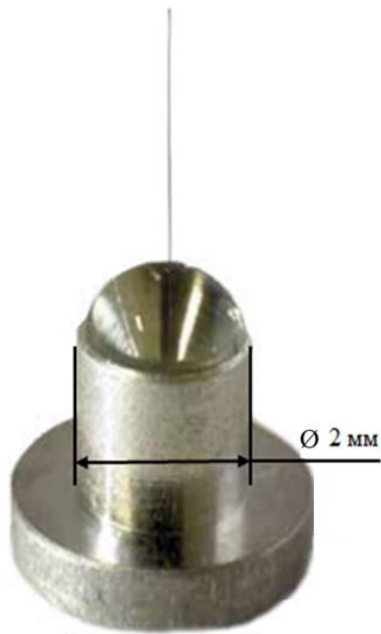
Таким образом, образование водородных связей наблюдается между карбонильными и эфирными группами диметакрилата триэтиленгликоля, выполняющего роль акцептора при образовании водородной связи и гидроксильными группами эпоксидной смолы, выполняющими роль донора. Однако, если количество диметакрилата триэтиленгликоля в составе эпоксидного олигомера не превышает 10 мас. ч., то образование водородных связей не происходит. Если же в качестве жидкой фазы использовать силиконовый герметик, то характерные смещения полос валентных колебаний в ИК спектрах отсутствуют, так как силиконовый герметик не образует водородных связей с используемым эпоксидным составом [97].

3.3. Оценка влияния количества материала жидкой фазы на адгезионную прочность системы эпоксидная матрица – элементарное волокно

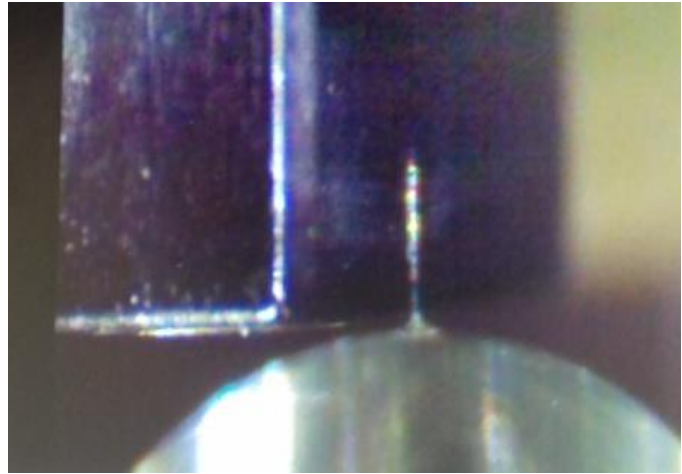
Оценка влияния материала жидкой фазы на величину адгезионной прочности межфазной границы волокнистых ПКМ осуществлялась методом pull-out, который позволяет измерить локальную межфазную прочность при сдвиге в системе элементарное волокно – связующее. Подготовка образцов для исследований осуществлялась с помощью специального прецизионного оборудования и оснастки (рисунок 3.7, а) в полуавтоматическом режиме, что позволяло получать «микросоединения», отличающиеся от всех стандартных адгезионных соединений размерами диаметра элементарного волокна и высокой точностью контроля глубины погружения волокна в связующее (± 10 мкм).

Исследования проводились на образцах смесей эпоксидного состава ЭД-20+ПЭПА с диметакрилатом триэтиленгликоля и этого же эпоксидного состава с силиконовым герметиком. Количество материала жидкой фазы в составе эпоксидного связующего варьировалось от 1 до 20 мас. ч.

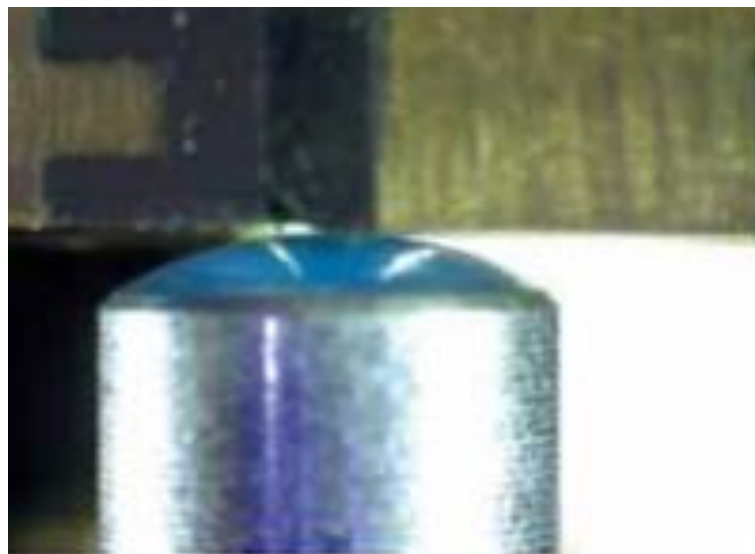
Подготовленные образцы испытывались с помощью оборудования Textechno FAVIMAT+. Образец помещался в специальное выдвижное устройство, позволяющее точно позиционировать образец и осуществляющее захват моноволокна (рисунок 3.7, б, в). В процессе проведения испытаний проводилась видеосъемка, которая позволила фиксировать форму эпоксидной матрицы, в том числе в момент вытягивания из нее волокна (рисунок 3.8) и получать диаграммы напряжение – деформация (рисунок 3.9). Если в процессе проведения испытаний волокно не вытягивалось, а рвалось, то такие образцы считались дефектным и для них характерны иные формы диаграмм напряжение – деформация (рисунок 3.10).



а)



б)



в)

Рисунок 3.7 – Фото образца, состоящего из элементарного базальтового волокна, отвержденной эпоксидной матрицы и тигля (а), фото образца на этапе начала (б) и окончания его установки (в) в оборудование для испытаний

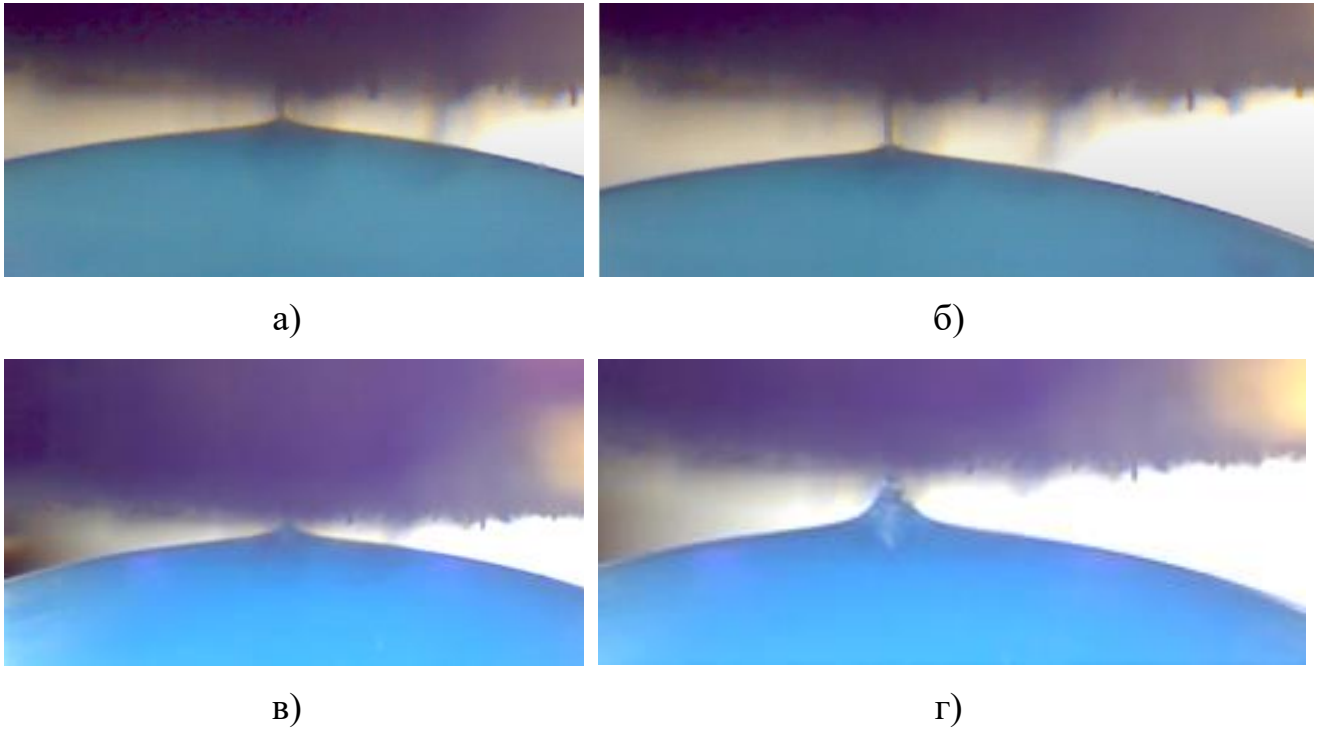


Рисунок 3.8 – Фото смеси эпоксидного состава с диметакрилатом триэтиленгликоля в количестве 15 мас. ч. в разные моменты времени: на 3 с (а), 10 с (б) 15 с (в) и конце (г) выполнения испытаний методом pull-out

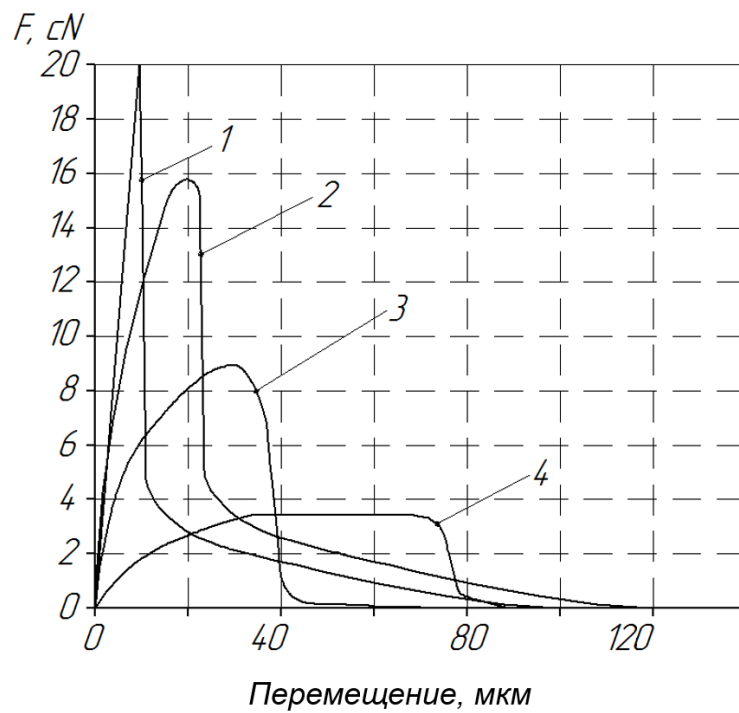


Рисунок 3.9 – Типовые диаграммы напряжение – деформация для эпоксидного состава без материала жидкой фазы (1), с 1 мас. ч. (2), 5 мас. ч. (3) и 20 мас. ч. (4) диметакрилата триэтиленгликоля

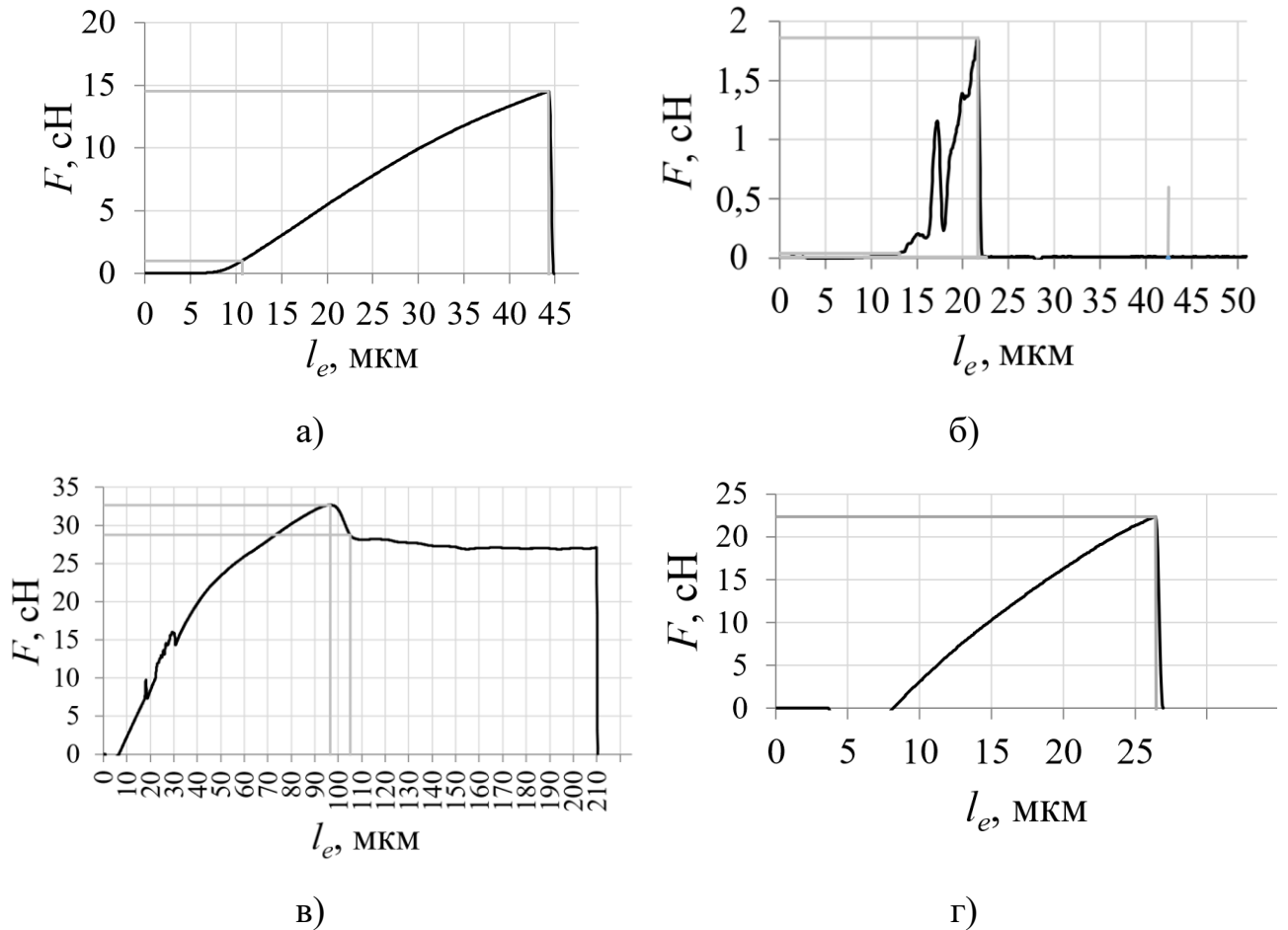


Рисунок 3.10 – Диаграммы напряжение – деформация дефектных образцов, изготовленных с использованием углеродных (а, б) и базальтовых (в, г) волокон

На первом этапе проведения данных адгезионных испытаний в качестве волокнистых материалов использовались углеродные (5,67–6,65 мкм) и базальтовые (11,76–16,09 мкм) элементарные волокна. Общее количество образцов составляло 15 шт. для каждого типа материала, однако более 60% всех образцов с углеродными волокнами в процессе испытаний повреждались (см. рисунок 3.10) и поэтому в дальнейших исследованиях были использованы только базальтовые волокна. Некоторые из полученных результатов для системы эпоксидная матрица-базальтовое волокно показаны на рисунке 3.11.

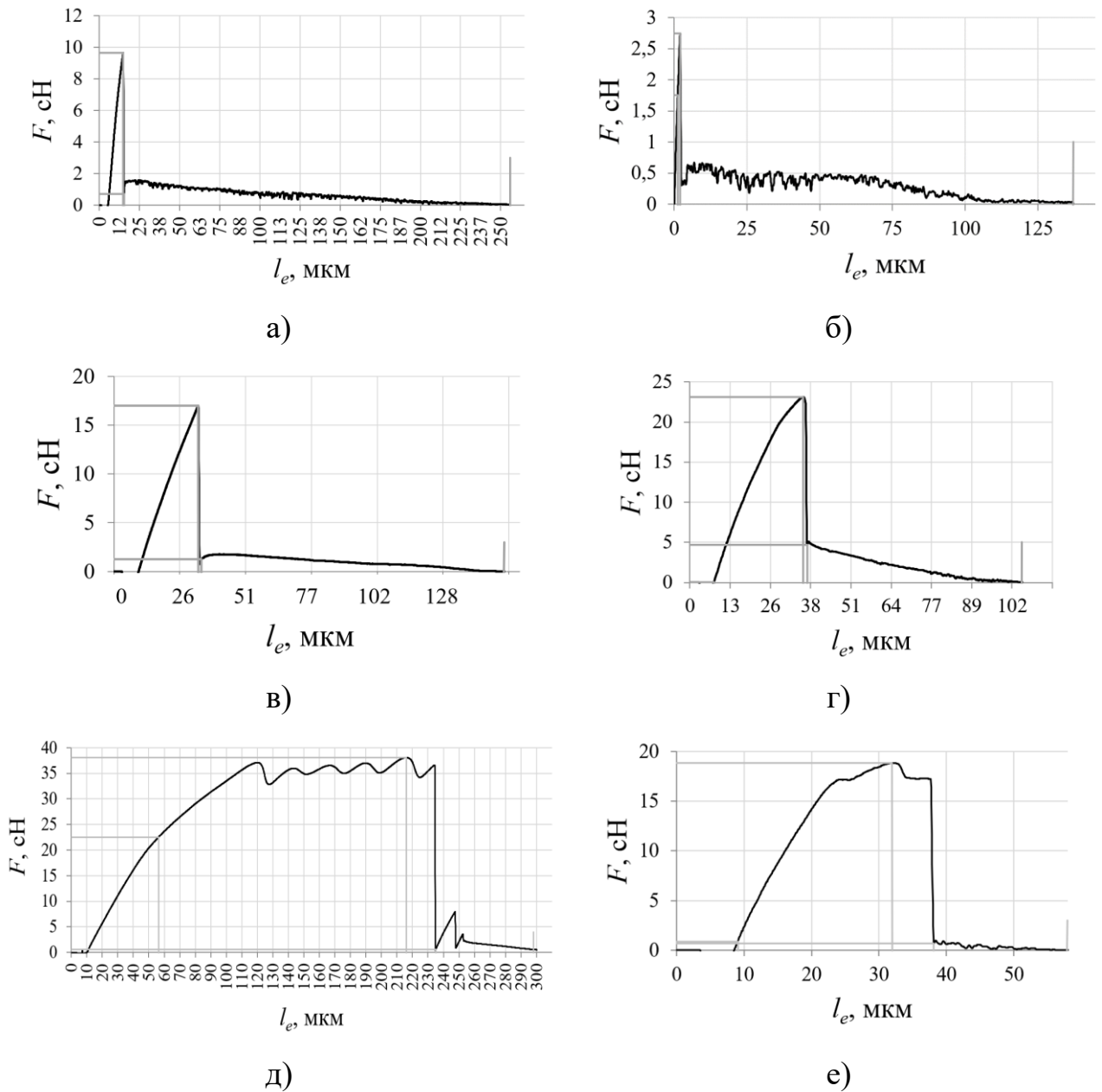


Рисунок 3.11 – Диаграммы напряжение – деформация, полученные по результатам испытаний методом pull-out для эпоксидного состава без материала жидкой фазы (а, б), с 1 мас. ч. (в, г) и 5 мас. ч. (д, е) диметакрилата триэтиленгликоля

Для удобства анализа полученных результатов они приведены в таблице 3.5 [245]. Значение среднеквадратического отклонения, для всех испытанных образцов, очень велико, оно составило $\sim 20\%$ от среднего. Анализ полученных результатов показывает, что введение в эпоксидный состав материала жидкой фазы приводит к снижению значений адгезионной прочности. При введении 10 мас. ч.

диметакрилата триэтиленгликоля или силиконового герметика величина адгезионной прочности снизилась на 50-53%. При минимальном содержании материала жидкой фазы в эпоксидной матрице (1 мас. ч.) использование силиконового герметика приводит к снижению величины адгезионной прочности на 20%, а диметакрилата триэтиленгликоль – на 13%.

Таблица 3.5 – Значения адгезионной прочности и работы разрушения системы базальтовое волокно – эпоксидная матрица, определенные методом pull-out

Материал жидкой фазы	Содержание материала жидкой фазы, мас. ч.				
	0	1	5	10	20
Значения адгезионной прочности, определенное методом pull-out, МПа					
Диметакрилат триэтиленгликоля	30	26	21	15	4,5
Силиконовый герметик		24	20	16	9
Работа разрушения, Дж					
Диметакрилат триэтиленгликоля	0,65	2,5	2,4	1,7	1,1
Силиконовый герметик		3,8	3,6	2,5	2,3

При использовании диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового герметика в составе эпоксидной матрицы в количестве 5 и 10 мас. ч. наблюдается примерно одинаковое изменение величины адгезионной прочности, которое составляет ~30 и ~50% соответственно по сравнению с эпоксидной матрицей без материала жидкой фазы. Дальнейшее увеличение содержания диметакрилата триэтиленгликоля в эпоксидной матрице приводит к более интенсивному снижению величины адгезионной прочности (на 85%) по сравнению с составом эпоксидной матрицы с силиконовым герметиком, у которого данный показатель не превышает 70%. Снижение величины адгезионной прочности косвенно указывает на отсутствие химического взаимодействия между используемым эпоксидным составом и материалами жидкой фазы.

Таким образом, на основании результатов определения адгезионной прочности в системе элементарное волокно – эпоксидная матрица установлено, что оптимальным содержанием материала жидкой фазы в составе эпоксидной матрицы является количество до 5 мас. ч.

Величина работы разрушения адгезионного соединения, оцененная по площади под кривой, наоборот, при введении материала жидкой фазы увеличивается. В наибольшей степени на величину работы разрушения оказывает влияние силиконовый герметик. В зависимости от количества данного материала жидкой фазы в составе эпоксидной матрицы работа разрушения увеличивается на ~83-72% по сравнению с эпоксидной матрицей без материала жидкой фазы. Диметакрилат триэтиленгликоля приводит к повышению работы разрушения в несколько меньшей степени (на ~74-41%).

3.4. Выводы по 3 главе

1. Проведены реокинетические исследования эпоксидного связующего при его модификации материалами жидкой фазы. Установлено, что введение в эпоксидный состав диметакрилата триэтиленгликоля или силиконового герметика в количествах до 20 мас. ч. не приводит к изменению кинетики процесса гелеобразования, что указывает на отсутствие химического взаимодействия между эпоксидным связующим и используемыми материалами жидкой фазы. Этот вывод подтверждается данными инфракрасной спектроскопии. Установлено, что только при использовании в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля в количествах не менее 20 мас. ч. наблюдается очень незначительное уменьшение волновых чисел в диапазоне $3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, что указывает на уменьшение силовой постоянной связи О-Н.

2. Экспериментальные исследования влияния количества материала жидкой фазы на адгезионную прочность, выполненные методом pull-out, показали, что

добавление в состав матрицы диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового герметика даже в небольших количествах (1 мас. ч.) приводит к снижению адгезионной прочности в системе эпоксидная матрица – базальтовое волокно на 13% и 20% соответственно по сравнению с величиной адгезионной прочности эпоксидной матрицы без материала жидкой фазы. С увеличением количества материала жидкой фазы наблюдается уменьшение величины адгезионной прочности, которое при максимально принятом в исследовании количестве (20 мас. ч.) составляет для состава эпоксидной матрицы с диметакрилатом триэтиленгликоля 85%, а с силиконовым герметиком 70% по сравнению с величиной адгезионной прочности эпоксидной матрицы без материала жидкой фазы.

3. Установлено, что использование в качестве материалов жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового герметика приводит к повышению работы разрушения адгезионного соединения. Добавление в эпоксидную матрицу силиконового герметика даже в минимальном количестве (1 мас. ч) приводит к повышению работы разрушения на 83%, а диметакрилата триэтиленгликоля – на 74%. С увеличением количества материала жидкой фазы в составе эпоксидной матрицы с 1 мас. ч. до 20 мас. ч. величина работы разрушения у исследуемых составов уменьшается: на 56% для состава с диметакрилатом триэтиленгликоля и на 40% для состава с силиконовым герметиком.

4. По результатам оценки влияния количества материала жидкой фазы на адгезионную прочность системы эпоксидная матрица – базальтовое волокно установлено, что оптимальным содержанием материала жидкой фазы в составе эпоксидной матрицы является количество до 5 мас. ч.

5. На основании всех проведенных исследований сделано однозначное заключение о том, что химическое взаимодействие между используемым эпоксидным составом и материалами жидкой фазы отсутствует, что позволяет их использовать для дополнительного армирования при изготовлении углепластиков и базальтопластиков.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПКМ С ДВУХФАЗНОЙ СХЕМОЙ АРМИРОВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕЕ ВЛИЯНИЯ НА ПРОЧНОСТЬ И ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ

4.1. Разработка технологии изготовления ПКМ с двухфазной схемой армирования

В настоящей работе была разработана технология изготовления образцов волокнистых ПКМ (углепластиков и базальтопластиков) с двухфазной схемой армирования, которая состоит из следующих технологических операций (рисунок 4.1) [20, 107, 119, 243, 246]:

1 – подготовительная. На данной операции осуществляется подготовка поверхности оснастки (очистка, обезжиривание, нанесение разделительного состава).

2 – раскрой тканого наполнителя. Раскрой тканого наполнителя проводят в соответствии с заданной схемой его выкладки.

3 – приготовление связующего. На данной операции осуществляется смешивание смолы с отвердителем в заданных пропорциях.

4 – пропитка тканого наполнителя связующим (рисунок 4.2, а). Пропитка выполняется вручную с помощью валика, шпателя или кисти (выбор инструмента для осуществления пропитки зависит от размеров наполнителя).

5 – выкладка первого слоя (нескольких слоев) пропитанного связующим тканого наполнителя на предварительно подготовленную поверхность оснастки. На данном этапе осуществляется выкладка слоев в соответствии с заданной схемой армирования до слоя, на который далее будет наноситься материал жидкой фазы.

6 – нанесение материала жидкой фазы в соответствии с заданной схемой (рисунок 4.2, б). Предварительно должна быть выбрана схема армирования материалом жидкой фазы и его количество.

7 – выкладка последующего слоя (нескольких слоев) пропитанного связующим тканого наполнителя.

8 – выкладка замыкающего слоя пропитанного связующим тканого наполнителя. На поверхность замыкающего слоя материал жидкой фазы не наносится.

9 – формирование вакуумного мешка (рисунок 4.2, в, г). На подготовленный пакет укладывается перфорированная мембрана и специальный абсорбирующий материал (типа ватина), основное назначение которого впитать излишки связующего. В мембране имеются многочисленные отверстия, через которые будет выходить избыток связующего. Как правило, избыток связующего начинает выходить при повышении температуры при отверждении. По периметру оснастки клеится герметизирующий жгут, к которому крепится трубка, которая соединяется с вакуумным насосом. Далее на полученный пакет выкладывается вакуумная пленка и вручную формируется вакуумный мешок. Это самая продолжительная технологическая операция, которая в существенной степени зависит от квалификации формовщика.

10 – создание вакуумного разряжения (рисунок 4.2, д). Как правило, величина вакуумного разряжения чуть ниже 1 атм. Если, ранее изготовленный вакуумный мешок, не герметичен, то операцию 9 повторяют до тех пор, пока не обеспечивается герметизация.

11 – отверждение (рисунок 4.2, е). Отверждение осуществляется в вакуумном мешке, при включенном вакуумном насосе. Температура отверждения зависит от используемого связующего.

12 – извлечение готового изделия из формы.

13 – контроль качества. Контроль качества отформованного изделия осуществляется методами неразрушающего контроля в соответствии с действующими нормативно-техническими документами.

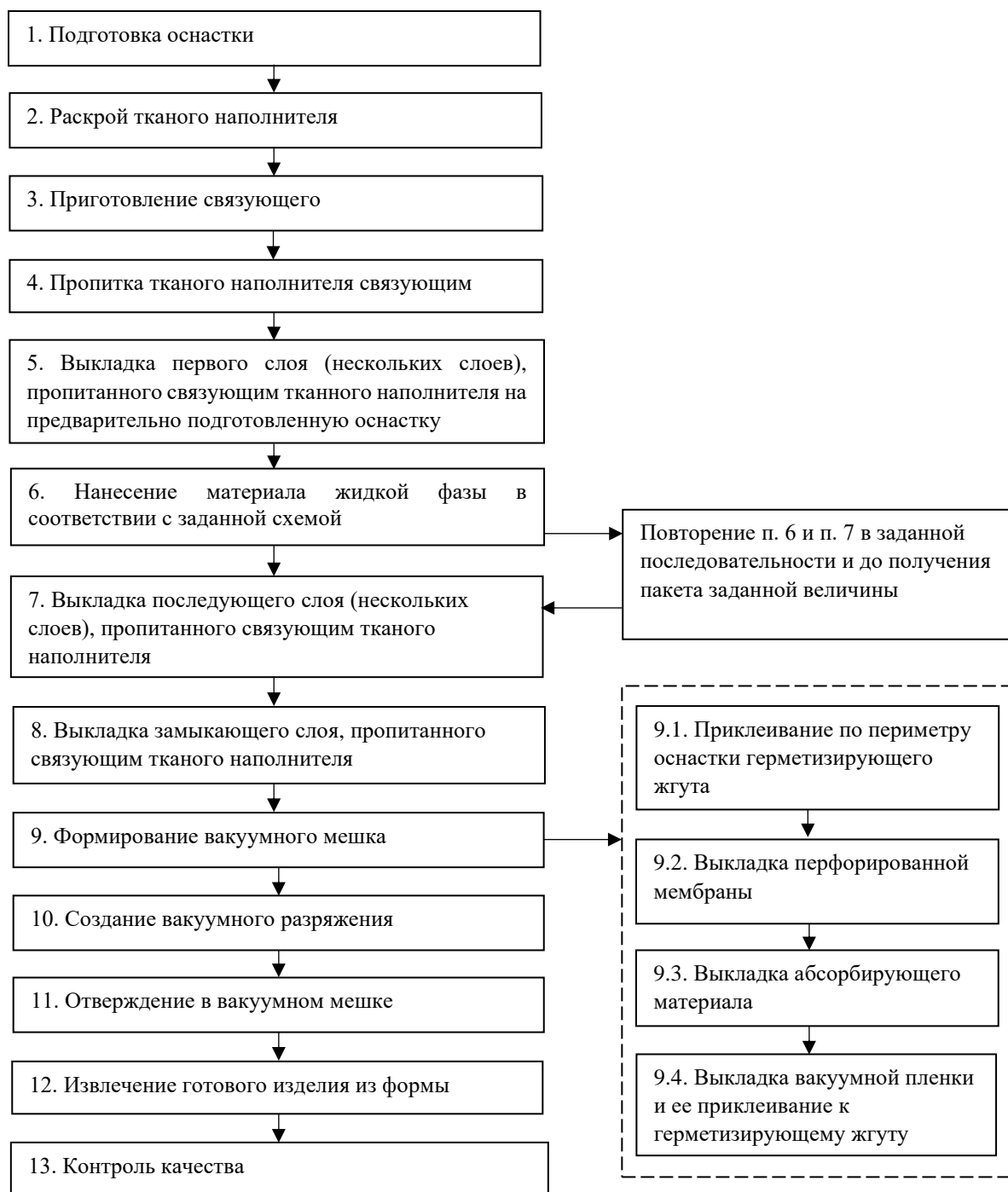


Рисунок 4.1 – Схема технологического процесса формования изделий из ПКМ с двухфазной схемой армирования

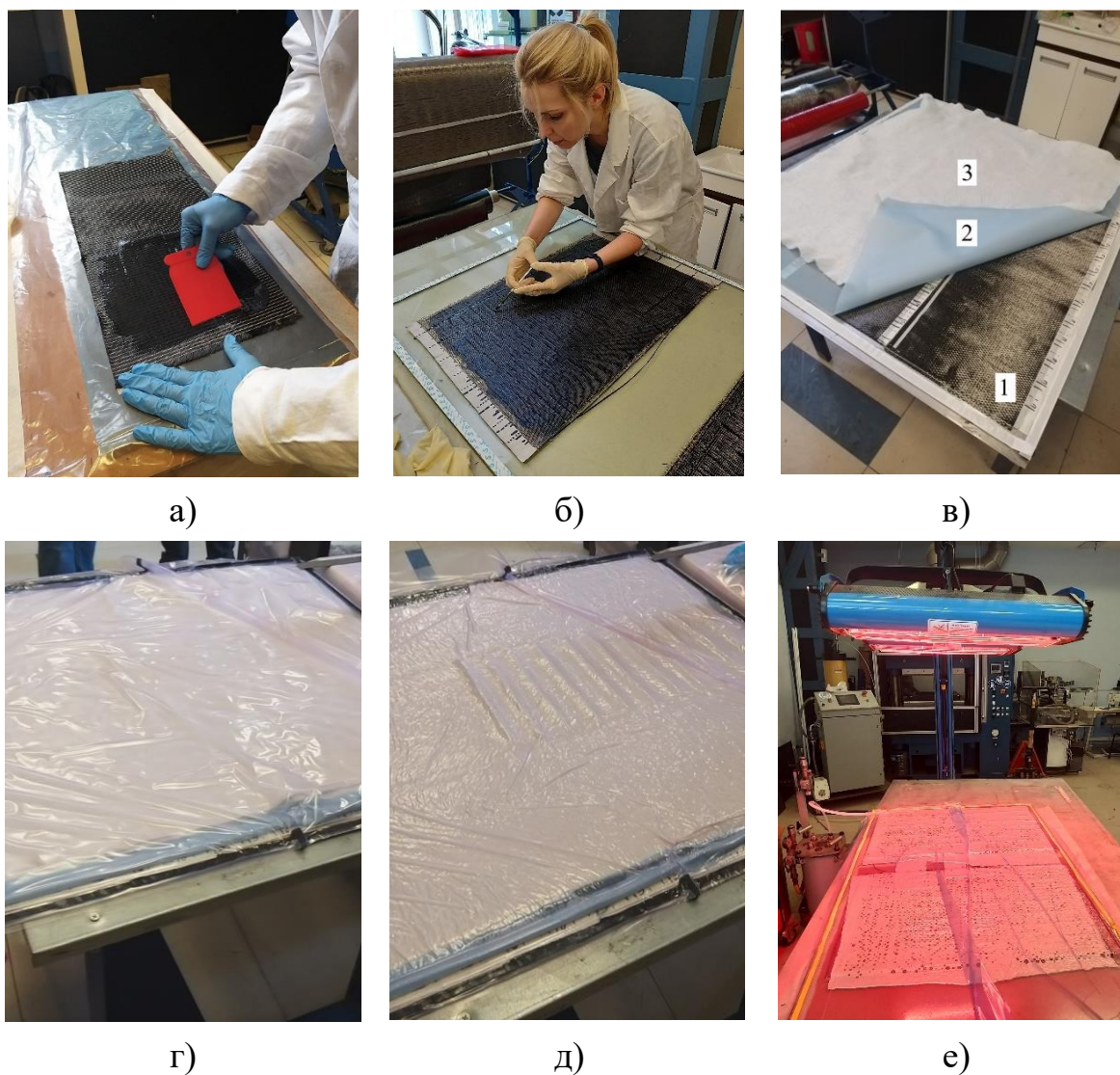


Рисунок 4.2 – Технологический процесс изготовления образцов ПКМ с двухфазной схемой армирования: пропитка армирующего материала связующим (а); нанесения материала жидкой фазы (б); выкладка армирующих слоев (1), мембраны (2), впитывающего слоя (3) в оснастку (в); создание вакуумного мешка (г); создание вакуумного разряжения (д); отверждение в вакуумном мешке при нагреве с помощью инфракрасных ламп (е)

Приспособления, используемые для нанесения материала жидкой фазы, его количество (рисунок 4.3) и схема расположения относительно нитей основы могут быть самыми различными (см. раздел 4.4).

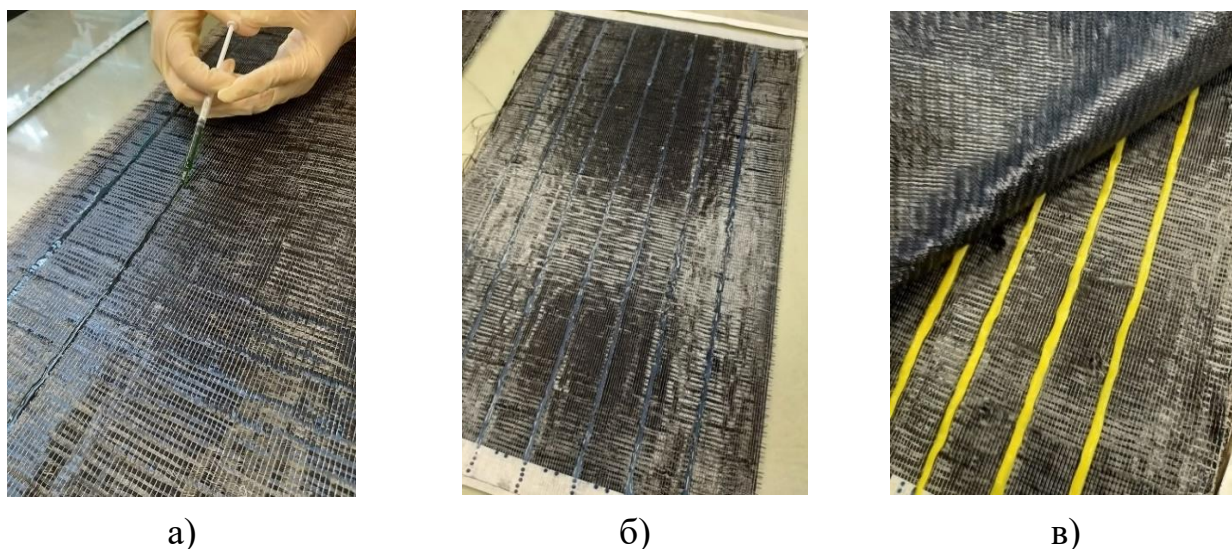


Рисунок 4.3 – Фото материалов жидкой фазы после их нанесения на поверхность армирующего наполнителя: диметакрилат триэтиленгликоля (а); силиконовый герметик (б); синтетический воск (в)

Разработанная технология может быть использована при изготовлении изделий любой геометрической формы при условии нанесения материала жидкой фазы на горизонтальную плоскость. Разработанная технология предполагает ручное нанесение материала жидкой фазы, что эффективно только в условиях единичного или мелкосерийного производства.

Для промышленного производства материал жидкой фазы может быть изготовлен в капсулированном виде, например, как это используется при изготовлении анаэробных клеев и герметиков. Диметакрилат триэтиленгликоля, так же как и любой отечественный или импортный анаэробный материал, который используется для стопорения резьбовых соединений, может быть изготовлен в капсулированном виде. Это позволит его наносить на поверхность армирующего тканного наполнителя как до его пропитки связующим, так и после. Опыт использования в машиностроении анаэробных составов, в том числе и в капсулированном виде [18, 69], указывает на их высокую адгезионную прочность, т.к. их наносят на резьбовые поверхности болтов (винтов, шпилек) и в таком виде они длительно удерживаются на поверхности и используются при сборке. Условия хранения таких препрегов не будут отличаться от традиционных.

Если при изготовлении изделий из ПКМ используются нетканые материалы, например, сорик, то материал жидкой фазы может быть нанесен непосредственно в процессе его изготовления. Структура сорика состоит из соединенных шестигранников, напоминающих соты, и материал жидкой фазы может быть нанесен по любой схеме, например, не на всю поверхность сот, а только по его боковым граням. Преимуществом такой технологии нанесения материала жидкой фазы является его полная изоляция (т.е. он находится внутри сорика). Это позволит связующему, в процессе формования композита, не смешиваться с материалом жидкой фазы.

Технология нанесения материала жидкой фазы может быть аналогична промышленным технологиям нанесения адгезивных материалов, например, методу трафаретной печати.

Таким образом, для условий промышленного производства изделий из ПКМ с двухфазной схемой армирования при использовании материалов жидкой фазы, существует определенный выбор технологий, который не ограничен только ручным методом.

4.2. Изучение структуры волокнистых ПКМ с двухфазной схемой армирования

Оценка структуры ПКМ с различными материалами жидкой фазы осуществлялась с помощью рентгеновского микротомографа марки SkyScan 1172 на образцах углепластиков, изготовленных из биаксиальной углеродной ткани Angeloni CBX-300. Формование образцов проводили по ранее разработанной технологии (см. рисунок 4.1) с применением эпоксидного связующего Araldite LY 8615 с отвердителем Aradur 8615. Количество слоев в пакете составило 10 шт. Материалы жидкой фазы наносились между всеми слоями ткани, за исключением первого и последнего слоев.

Фото структуры образцов углепластиков с двухфазной схемой армирования представлены на рисунке 4.4 [111, 243].

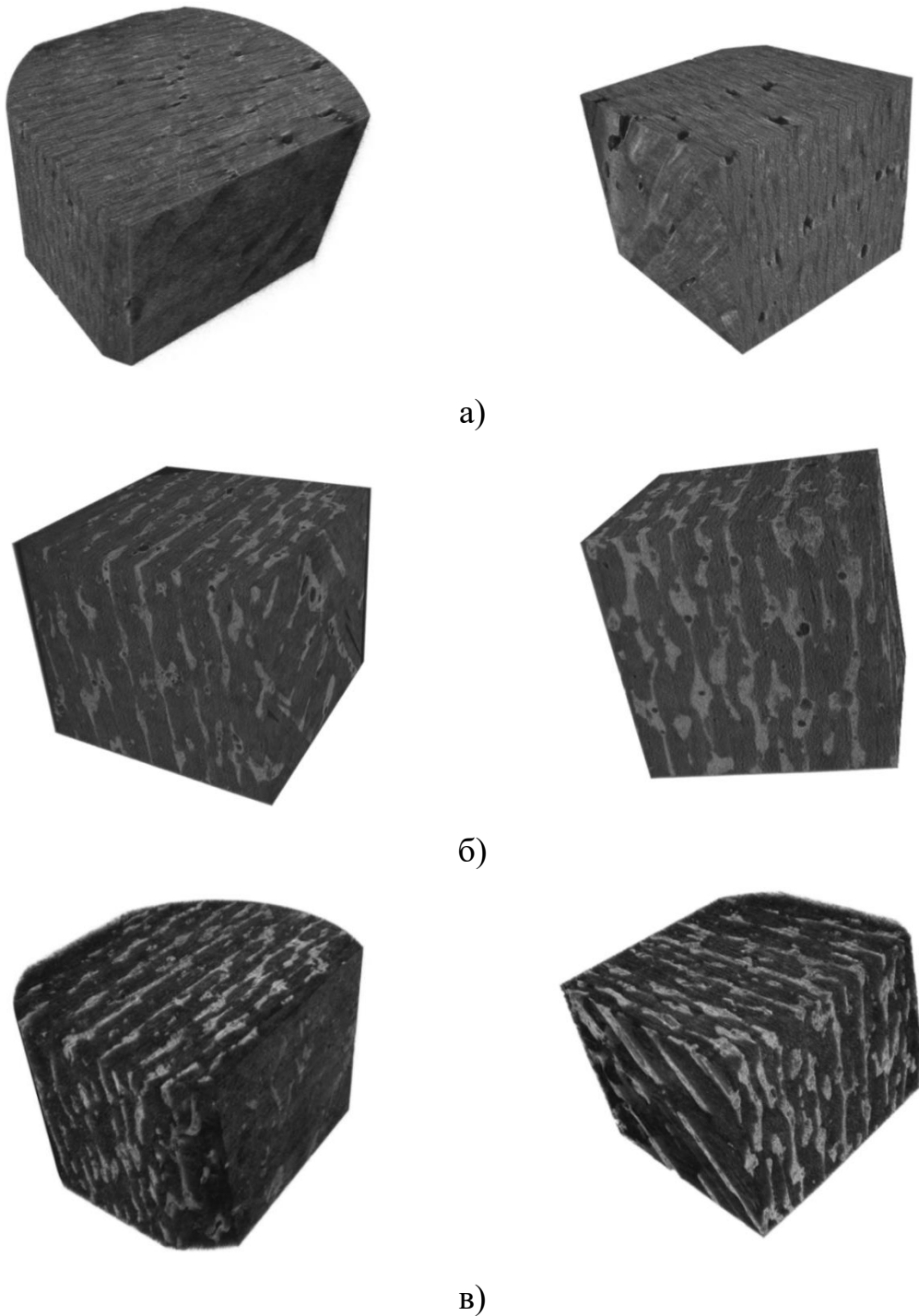


Рисунок 4.4 – Структура углепластика с различными материалами жидкой фазы: диметакрилат триэтиленгликоля (а); силиконовый герметик (б); синтетический воск (в)

Результаты структурного анализа показали, что материал жидкой фазы неравномерно распределен по всему объему ПКМ, что является следствием влияния технологических режимов формования (температуры и давления) и различной вязкости используемых материалов жидкой фазы. Также из полученных фото структур следует, что использование материалов жидкой фазы приводит к повышению пористости углепластика (поры хорошо видны на всех фото). Наименьшее значение пористости наблюдается у образца с синтетическим воском, оно составляет 4,4% (рисунок 4.4, в), а пористость образцов с диметакрилатом триэтиленгликоля и силиконовым герметиком составляет 5,8% и 5,1% соответственно (рисунок 4.4, а, б) [101, 111, 243]. Снизить величину пористости можно путем снижения количества материала жидкой фазы, что будет далее сделано в данной работе.

4.3. Разработка методики идентификации количества материала жидкой фазы в ПКМ

Метод ИК-термографии, первоначально использовался в данной работе для проведения неразрушающего контроля изготовленных образцов ПКМ [104, 115, 233, 268]. Однако по мере использования данного метода он был усовершенствован [70, 92, 103, 236], что позволило не только идентифицировать наличие (или отсутствие) в структуре композита материала жидкой фазы, но и приблизительно оценить его количество.

В процессе проведения исследований было установлено, что на качество идентификации материала жидкой фазы большое влияние оказывает глубина его расположения. Типичное разрешение ИК-приборов позволяет осуществлять контроль на максимальной глубине ~3 мм. С увеличением толщины образцов и глубины расположения материала жидкой фазы для повышения температурного сигнала (ΔT) в ряде случаев потребовалось увеличивать мощность нагрева. Все

эпоксидные связующие, которые использованы в настоящей работе, не являются теплостойкими (температура стеклования $<100^{\circ}\text{C}$), поэтому при разработке режимов ИК-термографии нагрев всех образцов проводили только до температуры их стеклования.

Описать зависимость процесса появления диагностического сигнала от материала жидкой фазы в ПКМ с двухфазной схемой армирования можно, используя фононную теорию теплопроводности [149, 266]. Так как тепловое излучение это процесс излучения электромагнитных колебаний, обусловленный тепловым движением атомов изучаемого тела, то определив температуру Дебая, при достижении которой происходит возбуждение мод со всеми возможными колебаниями (ω_{\max}), можно оценить максимальную частоту колебаний для эпоксидной матрицы и материала жидкой фазы. При этом материалу жидкой фазы будет отвечать отличная от максимальной частота колебаний, что будет являться определителем границы двух сред.

Используя линейный закон дисперсии $\omega = cq_{\max}$, после некоторых преобразований выражения для определения температуры Дебая (T_D) [159] получим:

$$T_D = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k_B} = \frac{\hbar}{k_B} cq_{\max} = \frac{\hbar}{k_B} c \left[6\pi^2 \frac{\rho N_A}{M} \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (4.1)$$

где \hbar – постоянная Планка ($\hbar = 10^{-34}$), k_B – постоянная Больцмана ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$), ρ – плотность материала ($\text{кг}/\text{м}^3$), N_A – число Авогадро ($N_A = 6 \cdot 10^{23}$), M – молярная масса материала ($\text{г}/\text{моль}$) ω_{\max} – максимальная частота колебаний, c – средняя скорость упругих волн в изотропном теле ($\text{м}/\text{с}$).

При достижении материалом характеристической температуры Дебая, дальнейшее увеличение температуры не приводит к появлению новых мод колебаний, а ведет к увеличению амплитуд уже существующих, то есть с ростом температуры растет средняя энергия колебаний.

Границу раздела двух изучаемых сред (эпоксидной матрицы и материала жидкой фазы) представим, как границу между областями с разными значениями

энергии частиц. При отсутствии возбужденных фононов, квантово-механическая система не находится в состоянии полного покоя, а совершает нулевые колебания с нулевой энергией, которая не является тепловой. Энергия возбужденных фононов (тепловая энергия) на максимальной частоте повышается пропорционально увеличению количества фононов:

$$E = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \text{ или } E = \frac{\hbar\omega}{2} + \langle n \rangle \hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \left(\exp \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) - 1 \right)^{-1} \quad (4.2)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$ – число возбужденных фононов.

Среднее число фононов в заданном состоянии (с заданной частотой и волновым вектором) зависит только от температуры и от энергии фонона, то есть от его частоты [136]:

$$\langle n \rangle = 1 / \exp \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) - 1 \quad (4.3)$$

Используя уравнение (4.3), находим, что максимальная вероятность возбуждения одного фонона на максимальной частоте достигается при значении $T = 1,4T_D$. Таким образом, при одинаковой температуре будет происходить возбуждение разного числа фононов с максимальной частотой двух изучаемых сред, обладающих разной температурой Дебая.

В результате предварительных исследований было установлено, что точность идентификации количества материала жидкой фазы зависит от контрастности термограмм и поэтому далее в работе были проведены исследования, позволяющие оценить влияние температуры и продолжительности наблюдений на качество диагностического сигнала.

Результаты ИК-термографии образца углепластика (2 слоя биаксиальной углеродной ткани 12К-1270-410 и эпоксидного состава L + ЕРН 161), в котором в качестве материала жидкой фазы использован диметакрилат триэтиленгликоля в количестве 30 мас. ч. представлены на рисунке 4.5. Толщина образца составила 1,3 мм, глубина расположения материала жидкой фазы (l) составила $\sim 0,6$ мм.

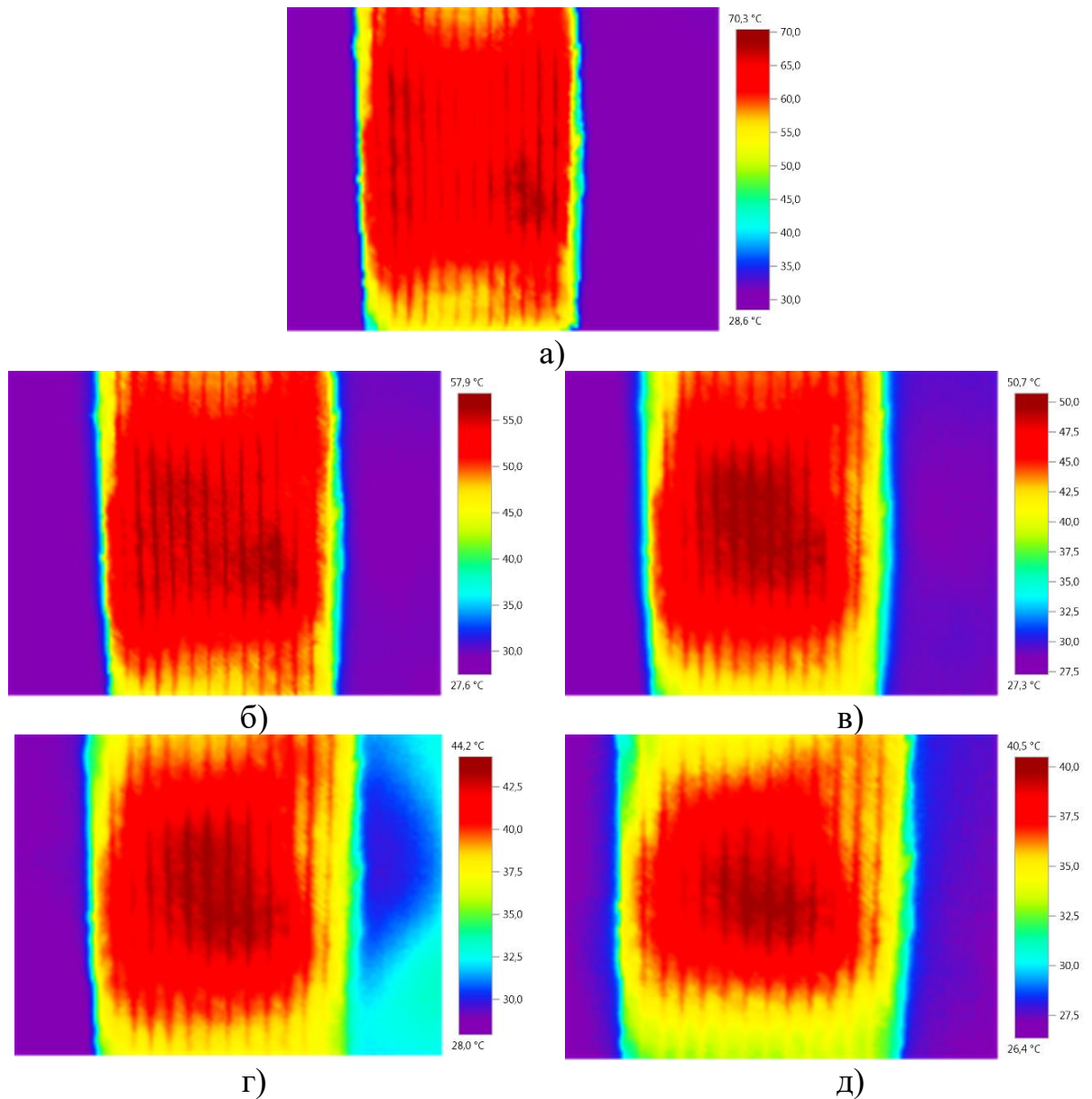


Рисунок 4.5 – Термограммы изменения температурного сигнала в образце углепластика с диметакрилатом триэтиленгликоля при $t_0=0$ мин (а); $t_1=0,25$ мин (б); $t_2=0,5$ мин (в); $t_3=0,75$ мин (г); $t_4=1$ мин (д)

Результаты исследования влияния постоянного магнитного поля на температурный контраст при выполнении ИК-термографии эпоксидного связующего [236] позволили использовать данную методику при идентификации диметкрилата триэтиленгликоля в структуре углепластиков для улучшения диагностического сигнала.

ИК-термография выполнялась с помощью тепловизора Testo 875-1i в среде постоянного магнитного поля (напряженностью 68 А/см). Нагрев образца осуществлялся с помощью воздушной пушки. Регистрация распределения температурного поля по поверхности образца осуществлялась после нагрева с интервалом (t) 0,25 мин [103].

В результате проведенных исследований определена зависимость изменения температуры диагностического сигнала от времени (рисунок 4.6).

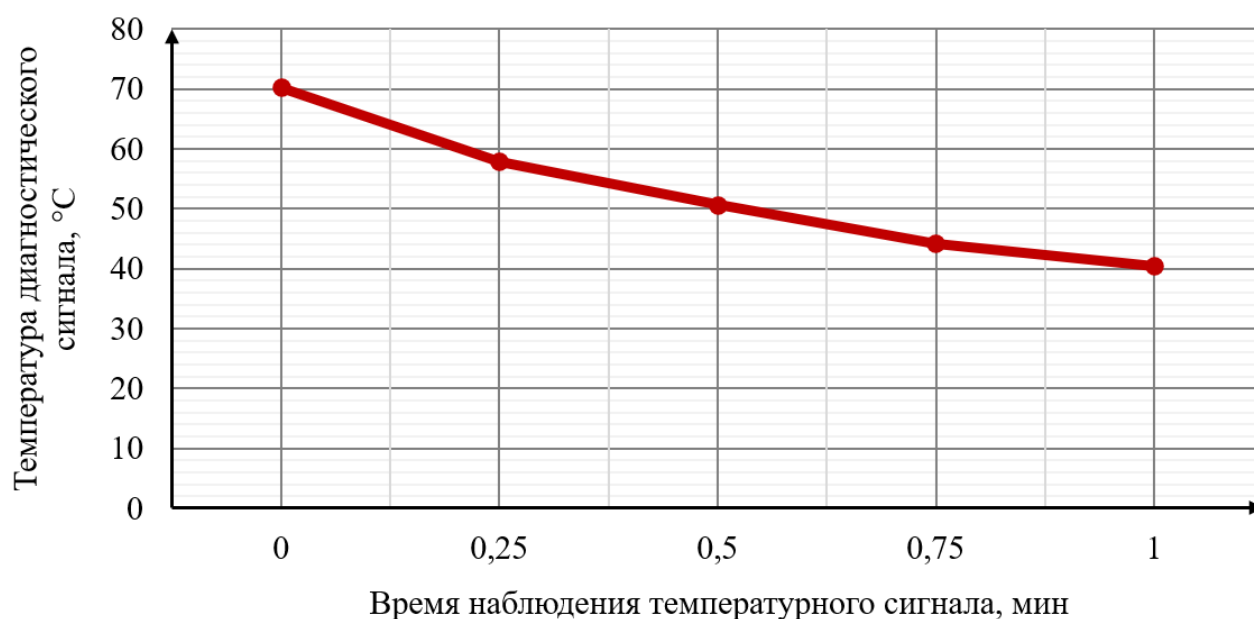


Рисунок 4.6 – Изменение максимальной температуры диагностического сигнала в зависимости от времени наблюдения для углепластика, содержащего в качестве материала жидкой фазы диметакрилат триэтиленгликоля

Установлено, что устойчивый температурный сигнал можно наблюдать спустя некоторое время после нагрева (для данного образца 0,25...0,50 мин). Оптимальное значение времени наблюдения (после нагрева) составляет 0,5 мин.

Для всех использованных в работе материалов жидкой фазы (таблица 4.1), определены значения температур, при которых происходит возбуждение фононов (рисунок 4.7). Эти испытания проводили для отвержденного состава эпоксидного связующего (ЭД-20 + ПЭПА) в который предварительно вводили материал жидкой фазы в количестве 30 мас. ч. Установлено, что для появления диагностического

сигнала при использовании в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового герметика достаточно нагреть ПКМ до температуры $\sim 97^{\circ}\text{C}$ и $\sim 75^{\circ}\text{C}$, а для появления диагностического сигнала от синтетического воска $\sim 15^{\circ}\text{C}$.

Таблица 4.1 – Значения показателей для оценки количества возбужденных фононов от температуры

Показатель	Материал жидкой фазы		
	Силиконовый герметик	Синтетический воск	Диметакрилат триэтиленгликоля
Скорость распространения звука, м/с	950	390	1247
Плотность, кг/м ³	1700	950	1300
Температура Дебая, $^{\circ}\text{C}$	54	11	70

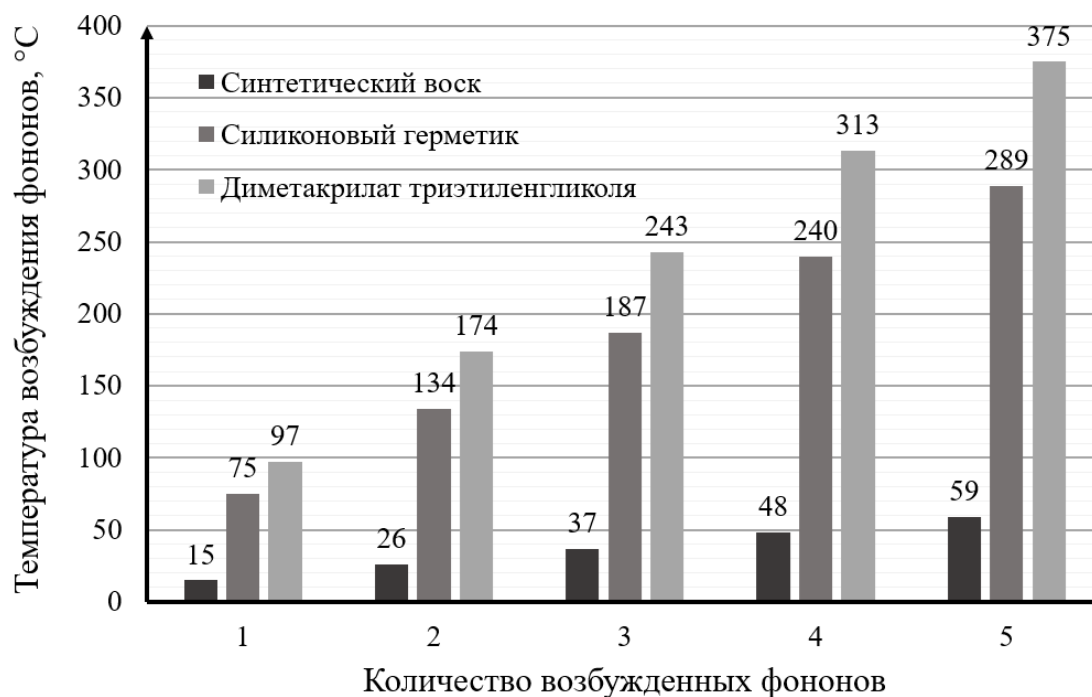


Рисунок 4.7 – Зависимость количества возбужденных фононов от температуры для различных материалов жидкой фазы

Аналогичные результаты ИК-термографии для других материалов жидкой фазы показаны на рисунке 4.8-4.11 [92, 103]. Регистрация температурного поля осуществлялась после нагрева с интервалом 0,25...0,5 мин.

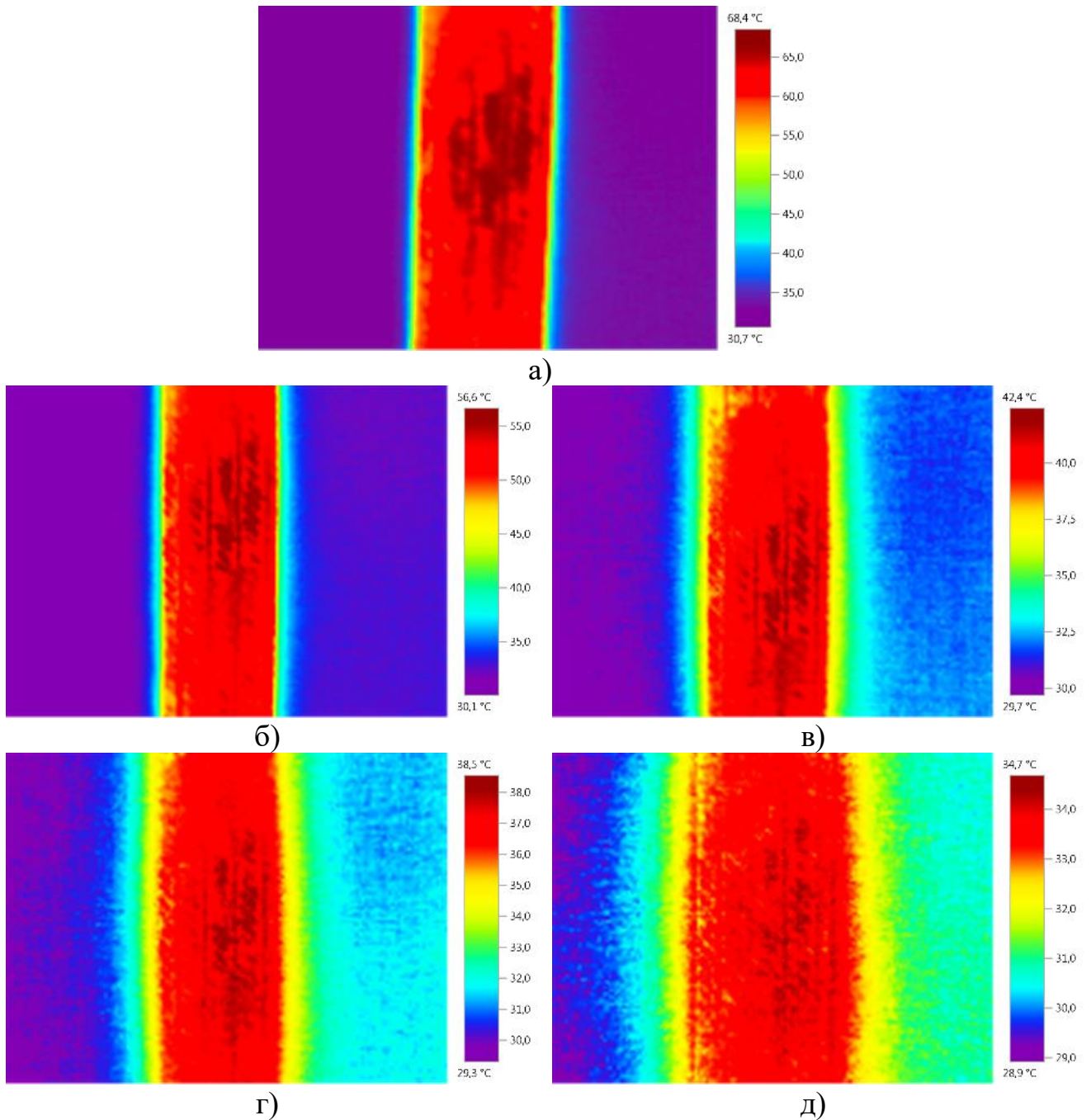


Рисунок 4.8 – Термограммы изменения температурного сигнала в образце углепластика с силиконовым герметиком при $t_0=0$ мин (а); $t_1=0,5$ мин (б) ; $t_2=1,0$ мин (в); $t_3=1,5$ мин (г); $t_4=2,0$ мин (д)

Для ПКМ, в котором в качестве материала жидкой фазы использован силиконовый герметик, температура, соответствующая диагностическому сигналу сразу после нагрева, находится в диапазоне $\sim 66...68^{\circ}\text{C}$, спустя 0,5 мин $\sim 54...56^{\circ}\text{C}$, спустя 1,0 мин $\sim 41...42^{\circ}\text{C}$, спустя 1,5 мин $\sim 38^{\circ}\text{C}$ и спустя 2,0 мин $\sim 34^{\circ}\text{C}$ (рисунок 4.9).

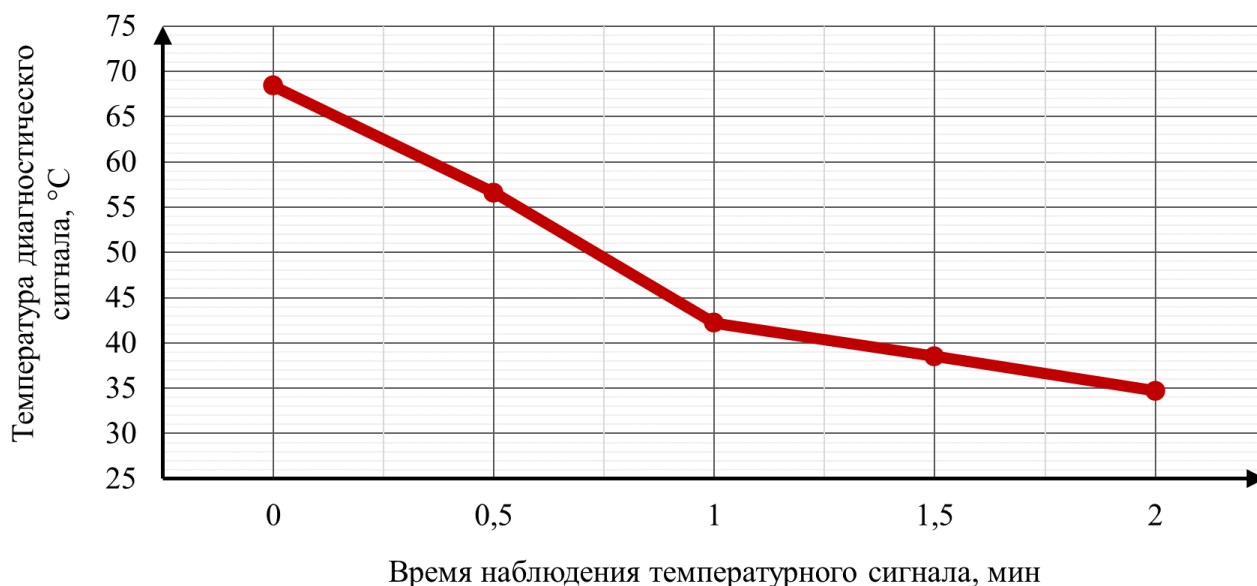


Рисунок 4.9 – Изменение максимальной температуры диагностического сигнала в зависимости от времени наблюдения для углепластика, содержащего в качестве материала жидкой фазы силиконовый герметик

Регистрация температурного поля на поверхности ПКМ, в котором в качестве материала жидкой фазы использован синтетический воск, осуществлялась после нагрева с интервалом 0,25 мин. В условиях комнатной температуры ($+23\pm 2^{\circ}\text{C}$) появлению диагностического сигнала от материала жидкой фазы соответствовала температура $34...37,5^{\circ}\text{C}$. Температура, соответствующая диагностическому сигналу сразу после нагрева, находится в диапазоне $\sim 34...37,4^{\circ}\text{C}$, спустя 0,25 мин $\sim 32...36^{\circ}\text{C}$, спустя 0,5 мин $\sim 31...34,8^{\circ}\text{C}$, спустя 0,75 мин $\sim 30,5...33,3^{\circ}\text{C}$ и спустя 1,0 мин $\sim 30...32,3^{\circ}\text{C}$ (рисунок 4.11).

Полученные экспериментальные данные по значениям температур диагностического сигнала для двух типов материалов жидкой фазы (силиконового

герметика и синтетического воска) хорошо согласуются с результатами расчетов минимальной температуры нагрева (см. таблицу 4.1).

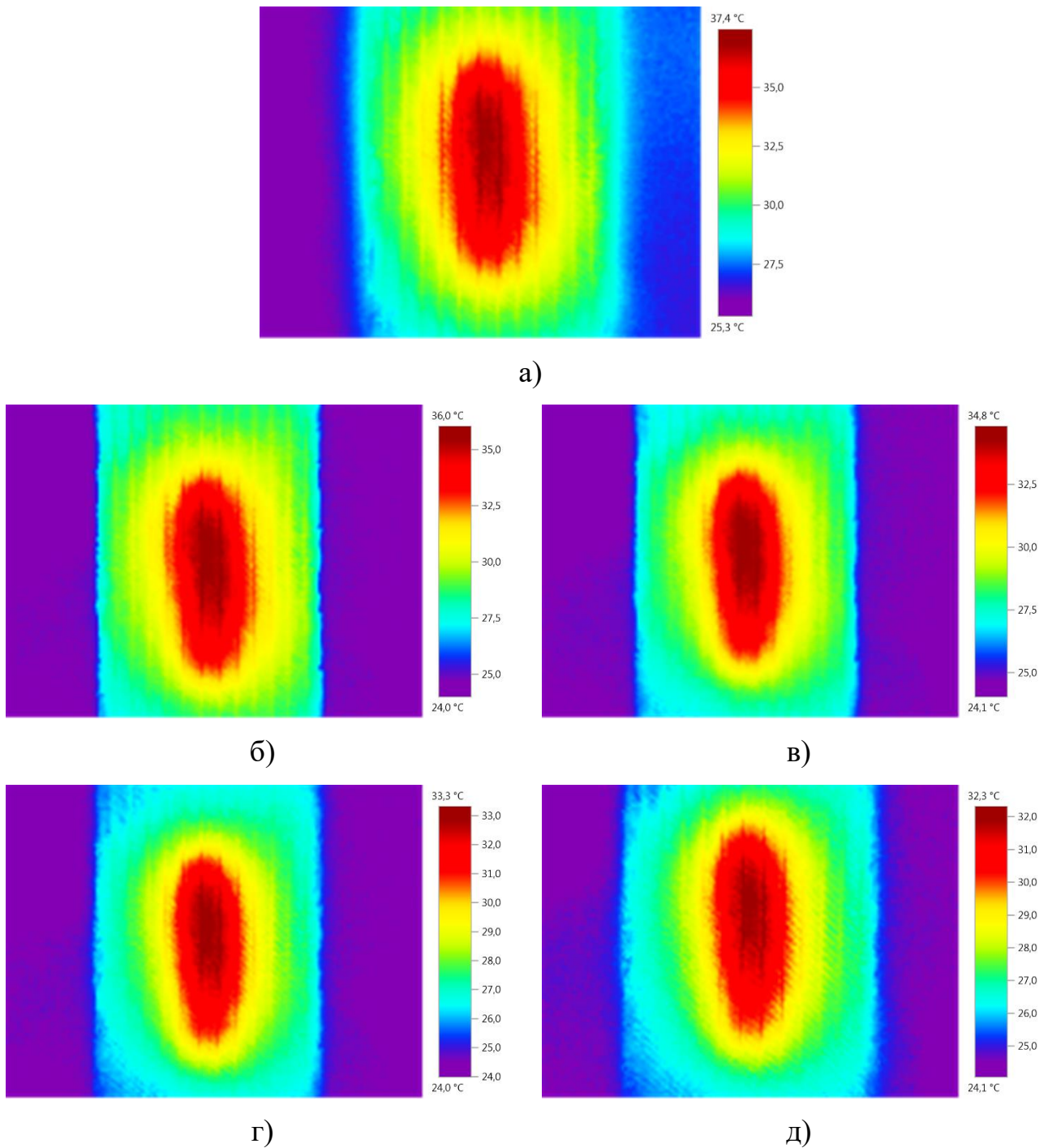


Рисунок 4.10 – Термограммы изменения температурного сигнала в образце углепластика с синтетическим воском при $t_0=0$ мин (а); $t_1=0,25$ мин (б); $t_2=0,5$ мин (в); $t_3=0,75$ мин (г); $t_4=1$ мин (д)



Рисунок 4.11 – Изменение максимальной температуры диагностического сигнала в зависимости от времени наблюдения для углепластика, содержащего в качестве материала жидкой фазы синтетический воск

Определение оптимального времени наблюдения (τ_m) осуществлялось на основании значений контраста температур (C^{run}) между зонами образца с материалом жидкой фазы и без него в различные моменты времени наблюдения (рисунок 4.12). Оптимальным временем наблюдения является момент времени, в который температурный контраст достигает своего максимального значения (4.4).

$$C^{run} = \frac{\Delta T}{T_{уп}} = \frac{T_{ж.ф} - T_{уп}}{T_{уп}}, \quad (4.4)$$

где ΔT – температурный сигнал, °C; $T_{ж.ф}$ – средняя температура в зоне расположения материала жидкой фазы, °C; $T_{уп}$ – температура углепластика вне зоны расположения материала жидкой фазы °C.

В результате проведенных исследований установлено, что для углепластиков, в которых в качестве материала жидкой фазы использован диметакрилат триэтиленгликоля, оптимальное время наблюдения составляет 0,5 мин после нагрева, для углепластиков с синтетическим воском – 0,25 мин, а для углепластиков с силиконовым герметиком – сразу после нагрева.

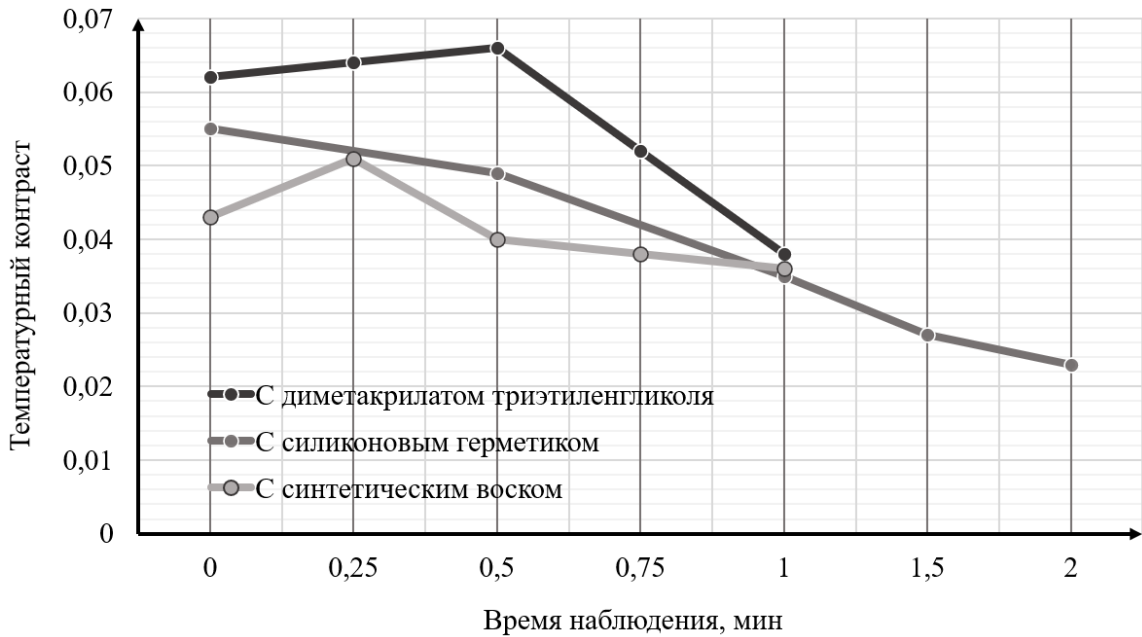


Рисунок 4.12 – Изменение температурного контраста в зависимости от времени наблюдения

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что для углепластиков, в которых в качестве материала жидкой фазы использовались силиконовый герметик или синтетический воск, оптимальное время наблюдения совпадает со временем появления максимального сигнала ΔT . Это, вероятно, связано с аддитивным характером помех при тепловом контроле, которые полностью определяются шумами детектора ΔT_{res} [39, 148]. Для этих типов ПКМ, условием идентификации материала жидкой фазы является выражение (4.5).

$$\Delta T(\tau_m) > \Delta T_{res} \quad (4.5)$$

Для углепластиков, в которых в качестве материала жидкой фазы использован диметакрилат триэтиленгликоля, оптимальное время наблюдения не совпадает со временем появления максимального сигнала и характеризуется только максимальным значением контраста. Это, вероятно, связано с мультипликативным характером помех, которые можно характеризовать, используя показатель C_{noise} (контраст помехи), который не зависит от времени [39, 148]. Таким образом, при использовании в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля условием его идентификации будет являться выражение (4.6).

$$C(\tau_m) > C_{noise} \quad (4.6)$$

Условие (4.5) можно выполнить путем увеличения мощности нагрева Q . Условие (4.6) не зависит от Q и определяется только свойствами материала. В данном случае повышение температуры нагрева не приведет к улучшению соотношения сигнал/шум вследствие пропорционального возрастания амплитуды шума. Повышению температурного контраста в данном случае способствует выполнение ИК-термографии в условиях влияния на образец ПКМ с двухфазной схемой армирования постоянного магнитного поля, предположительно вызывающего в полимере ориентационные явления.

С увеличением глубины расположения материала жидкой фазы (l), оптимальное время наблюдения увеличивается $\tau_m = l^2/a$ (где a – коэффициент температуропроводности углепластика) [148]. Например, при увеличении глубины расположения материала жидкой фазы в 2 раза, время наблюдения увеличится в ~ 4 раза.

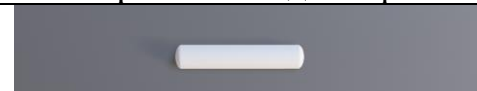
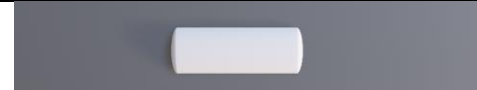








Зная выходной сигнал устройства контроля, параметры материала жидкой фазы в структуре композита при его идентификации методом ИК-термографии можно определить путем решения обратной задачи теплового контроля [103].

4.4. Исследование влияния схем армирования материалом жидкой фазы на прочность эпоксидного материала

Для оценки влияния схем армирования материалом жидкой фазы на прочность эпоксидного материала были изготовлены образцы углепластиков, в которых материал жидкой фазы наносился в соответствии с 10 вариантами схем армирования (таблица 4.2). Варианты схем армирования отличались между собой количеством и расположением силиконового герметика, используемого в качестве материала жидкой фазы.

Применение силиконового герметика на данном этапе работы обусловлено тем, что только этот материал позволяет точно задать схемы армирования.

Таблица 4.2 – Используемые в работе схемы армирования материалом жидкой фазы, в качестве которого использовался силиконовый герметик

Номер серии образцов	Схема армирования материалом жидкой фазы	Количество силиконового герметика, мл
№1		0,25
№2		0,50
№3		0,50
№4		0,25
№5		0,50
№6		0,50
№7		0,25
№8		0,50
№9		0,25
№10		0,50
№11	Контрольный образец	0,00

В качестве армирующего материала использовалась биаксиальная углеродная ткань 12К-1270-410, которую располагали перпендикулярно прилагаемой нагрузке, что позволило полностью исключить волокна из передачи нагрузки и оценить жесткостные характеристики эпоксидной матрицы в

зависимости от схемы ее армирования материалом жидкой фазы. В качестве связующего использовалась эпоксидная смола марки L с отвердителем EPH 161.

Длина образцов всех серий составила $l=250$ мм, поперечное сечение образцов составило: $S=1,2 \times 20 = 24$ мм² (серии № 1–6), $S=1,3 \times 20 = 26$ мм² (серии №7 и №8), $S=1,4 \times 20 = 28$ мм² (серии № 9-11).

В работе было сделано предположение, что образцы углепластиков, в зависимости от используемой схемы армирования (таблица 4.2), будут обладать переменной по длине жесткостью. Для ее оценки первоначально были выполнены испытания всех 11 типов образцов (см. таблицу 4.2) на изгиб при статических нагрузках, что позволило определить значения максимального прогиба под действием статической нагрузки (P) равной 0,1 Н, 0,2 Н, 0,3 Н, 0,4 Н, 0,5 Н.

Образцы закреплялись консольно на расстоянии 30 мм, обеспечивая длину свободной части равную 220 мм. Нагрузка прикладывалась к свободному концу образца на расстоянии 20 мм (рисунок 4.13) [106, 121].

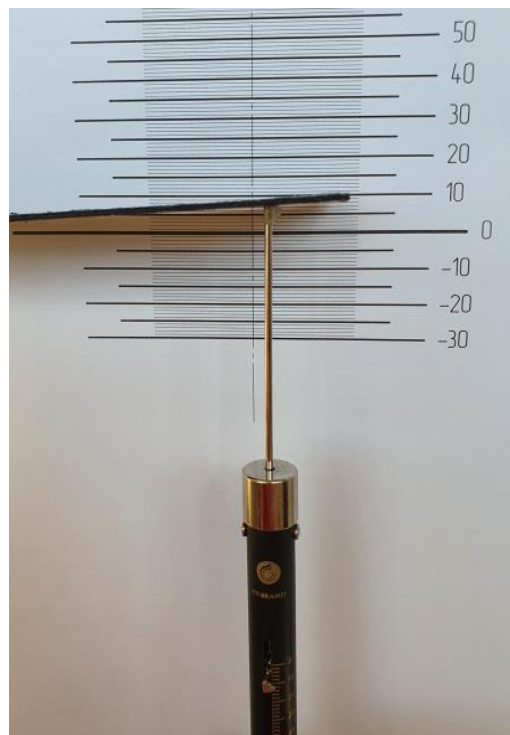


Рисунок 4.13 – Фото образца и оснастки, используемых при определении изгибной жесткости углепластиков

Результаты экспериментальных исследований по оценке изменения прогиба изготовленных серий образцов с увеличением прикладываемого усилия представлены на рисунке 4.14 [106].

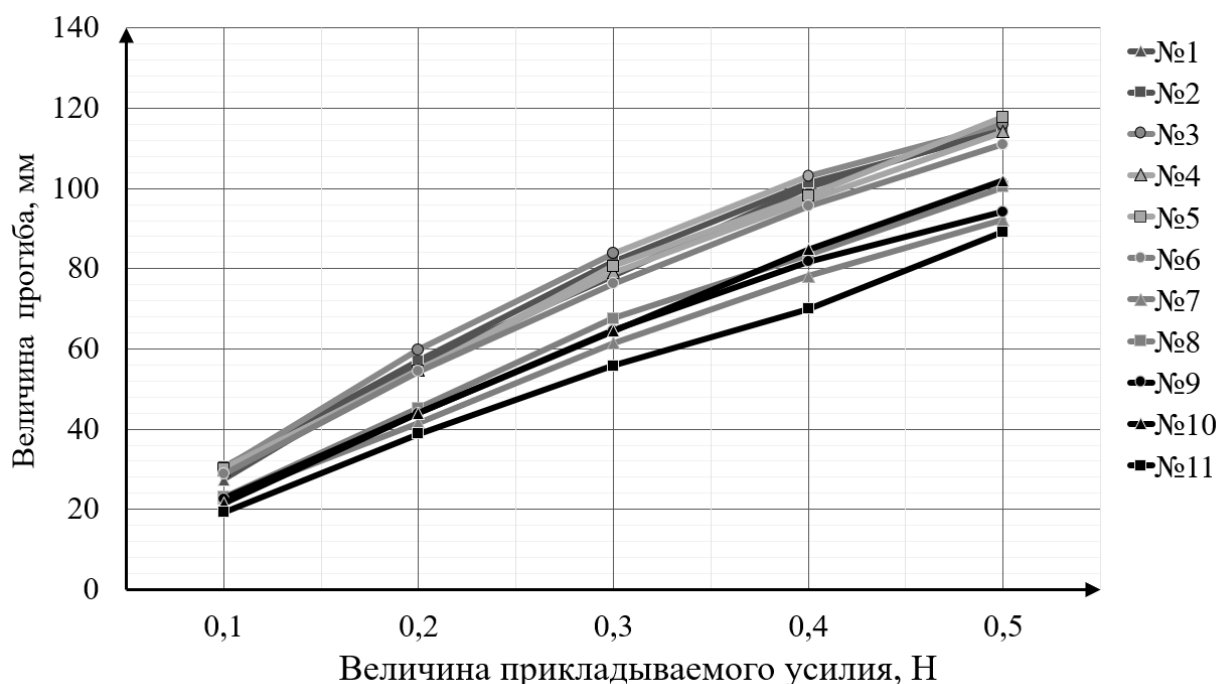


Рисунок 4.14 – Значения прогиба образцов углепластиков при разных схемах армирования в соответствии с таблицей 4.2

В результате проведенных исследований установлено, что наименьшая величина прогиба соответствует образцам контрольной серии (№11), в которых нет материала жидкой фазы.

Оценка изменения величины относительного прогиба осуществлялась по формуле (4.7) [106].

$$\delta_v = \frac{v_{imax} - v_{imax-1}}{v_{imax-1}}, (i = 1, 2, \dots, n) \quad (4.7)$$

где v_{imax} – максимальный прогиб образца на i -том этапе нагружения (мм), i – этап нагружения (1 – 0,1 Н, 2 – 0,2 Н, 3 – 0,3 Н и т.д.)

Результаты оценки величины относительного прогиба для исследуемых серий образцов представлены на рисунке 4.15 [106].

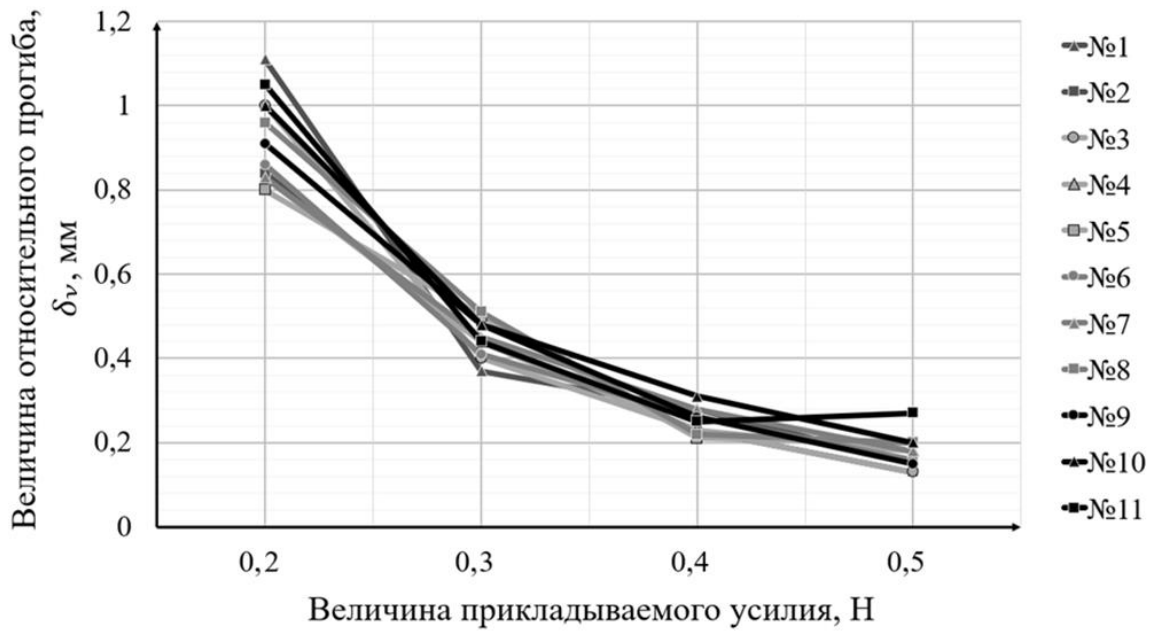


Рисунок 4.15 – Значения относительного прогиба образцов углепластиков при разных схемах армирования материалом жидкой фазы в соответствии с таблицей 4.2

Оценка жесткости осуществлялась по критерию суммарного относительного прогиба, значения которого для образцов исследуемых серий представлены на рисунке 4.16.

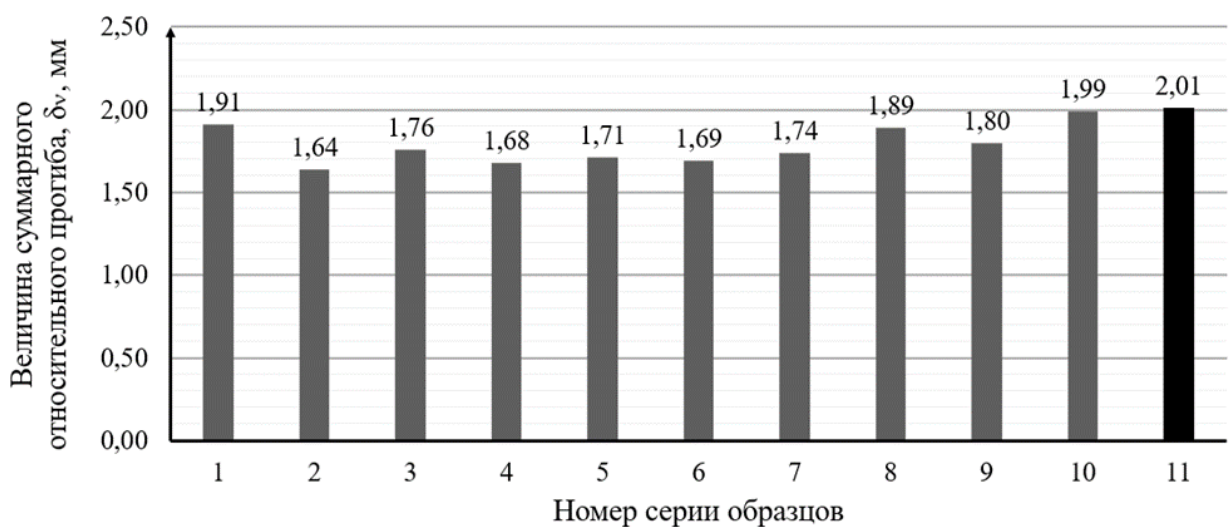


Рисунок 4.16 – Значения суммарного относительного прогиба образцов углепластиков при разных схемах армирования материалом жидкой фазы в соответствии с таблицей 4.2

Установлено, что все используемые схемы армирования привели к повышению жесткости полимерной матрицы, выраженной через снижение величины суммарного относительного прогиба. Наибольшей жесткостью обладали образцы, изготовленные по схемам армирования 2, 4 и 6.

Далее, для этих же образцов материалов были проведены испытания на растяжение, позволившие определить прочность полимерной матрицы [90, 94].

Испытания проводились с помощью испытательной машины УТС 110М-50 в соответствии с ГОСТ Р 56785-2015 «Композиты полимерные. Метод испытания на растяжение плоских образцов», скорость перемещения активного захвата составила 2 мм/мин, рабочая длина образцов $l=150$ мм.

Результаты испытаний исследуемых серий образцов (в соответствии с таблицей 4.2) представлены на диаграммах (рисунки 4.17 и 4.18) [94].



Рисунок 4.17 – Прочность эпоксидных материалов при растяжении и прочность углепластиков при межслоевом сдвиге при разных схемах армирования материалом жидкой фазы в соответствии с таблицей 4.2

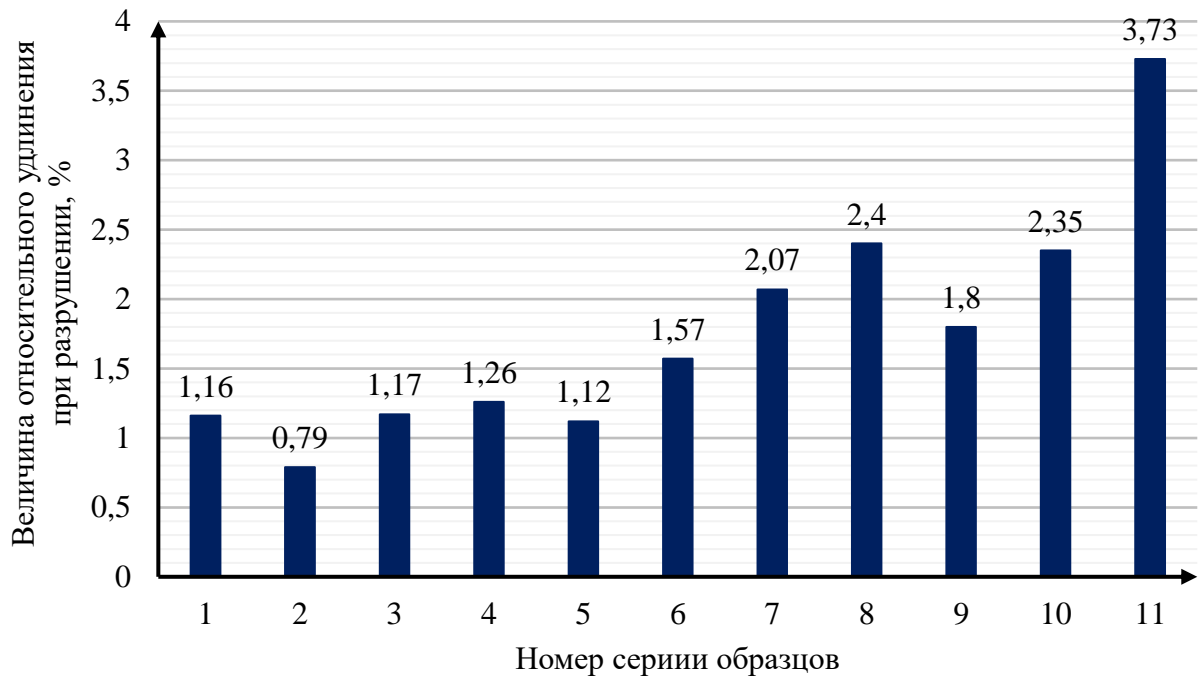


Рисунок 4.18 – Относительное удлинение при растяжении углепластиков при разных схемах армирования материалом жидкой фазы в соответствии с таблицей 4.2

Установлено, что при любой схеме армирования прочность при растяжении (рисунок 4.17) и относительное удлинение (рисунок 4.18) снижаются, по сравнению с исходным эпоксидным составом. В наименьшей степени прочность при растяжении падает для образцов с 6, 7 и 8 схемами армирования. Для образцов этих схем армирования были проведены испытания по определению прочности при межслоевом сдвиге. Полученные данные представлены на рисунке 4.17.

Данные статистического анализа (среднеквадратическое отклонение (СКО) и коэффициент вариации (КВ)) при определении прочности при растяжении представлены в таблице 4.3. Установлено, что использование силиконового герметика в качестве материала жидкой фазы, приводит к увеличению разброса экспериментальных данных. Наилучшие характеристики наблюдаются у образцов углепластиков, армированных материалом жидкой фазы по схемам №3, 7-10.

Таблица 4.3 – Результаты статистического анализа прочности при растяжении эпоксидных материалов при разных схемах армирования материалом жидкой фазы

Номер серии образцов по таблице 4.2	Среднеквадратическое отклонение, МПа	Коэффициент вариации, %
№1	2,12	7,08
№2	0,95	4,43
№3	0,52	2,14
№4	1,48	5,33
№5	2,41	10,81
№6	3,11	9,99
№7	0,53	1,52
№8	0,56	1,75
№9	0,58	1,94
№10	0,5	1,64
№11	0,28	0,66

Для оценки влияния другого материала жидкой фазы на изменение прочности эпоксидной матрицы, были проведены испытания углепластиков, изготовленных из 2-х слоев биаксиальной углеродной ткани, содержащих диметакрилат триэтиленгликоля в количестве 1-5 мас. ч., 5-10 мас. ч. и 10-20 мас. ч. Материал жидкой фазы наносился вдоль образцов. Результаты испытаний показали, что при использовании диметакрилата триэтиленгликоля в минимальном количестве прочность образцов составила 92 МПа, при содержании материала жидкой фазы в количестве 5-10 мас. ч. – 82 МПа, а при содержании 10-20 мас. ч – 47 МПа.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что увеличение количества материала жидкой фазы приводит к снижению прочности эпоксидной матрицы.

4.5. Оценка температур стеклования ПКМ, армированных материалом жидкой фазы

Оценка влияния материалов жидкой фазы на температуру стеклования осуществлялась методом ДСК на образцах базальтопластиков, изготовленных с использованием 6 схемы армирования (см. таблицу 4.2) с применением эпоксидного связующего марки Erolam 2017. В результате проведенных испытаний были получены значения температуры стеклования (T_g) и значения удельной теплоемкости (ΔC_p) (рисунок 4.19) (таблица 4.4).

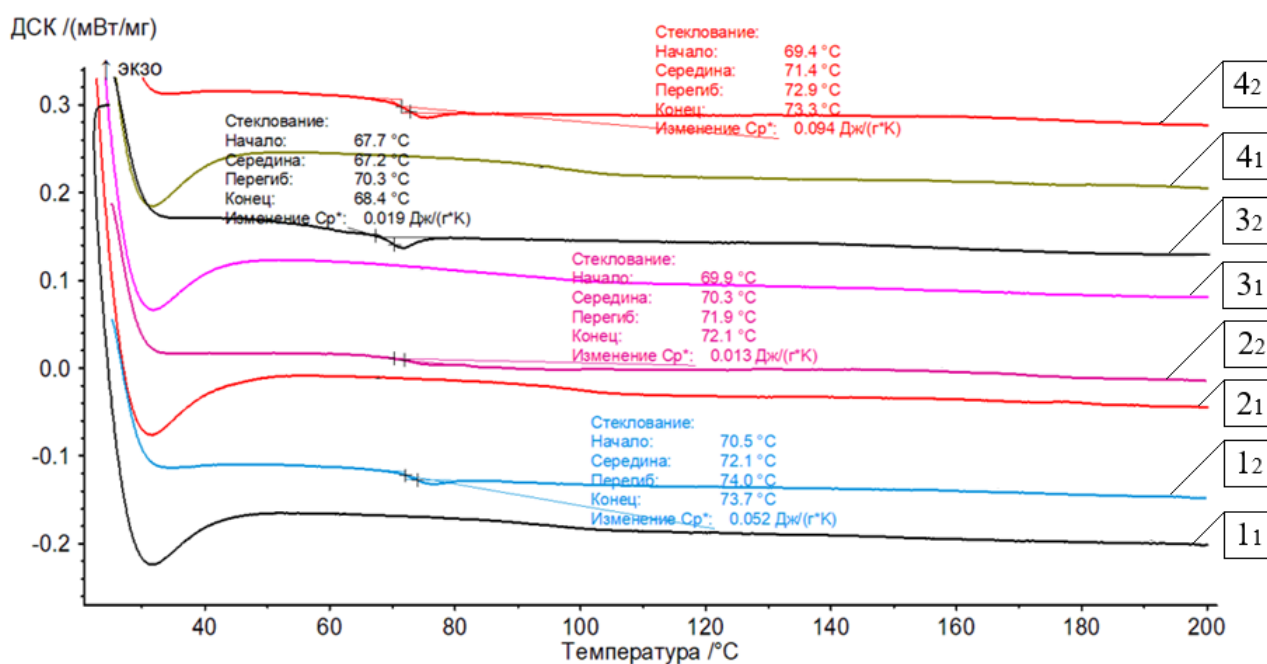


Рисунок 4.19 – Результаты испытаний базальтопластиков методом ДСК при использовании в качестве материалов жидкой фазы силиконового герметика (1), диметакрилата триэтиленгликоля (2), синтетического воска (3), без материала жидкой фазы (4) при первом (индекс 1) и втором (индекс 2) нагревах

Для исследованных составов разница между наибольшим и наименьшим значениями диапазона температур стеклования незначительна и составляет всего $\sim 5^\circ\text{C}$ (таблица 4.4) [101, 113, 114].

Таблица 4.4 – Значения температур стеклования базальтопластиков

Материал жидкой фазы	Диапазон значений температуры стеклования, °С			ΔC_p , Дж/Г·К
	начало	середина	конец	
Без материала жидкой фазы	69	71	73	0,094
Диметакрилат триэтиленгликоля	70	71	72	0,013
Силиконовый герметик	71	72	74	0,052
Синтетический воск	67	68	69	0,019

В результате проведенных исследований установлено, что значения температур стеклования для базальтопластиков, изготовленных на эпоксидном связующем без материала жидкой фазы и с использованием трех исследованных материалов жидкой фазы (диметакрилата триэтиленгликоля, силиконового герметика и синтетического воска), отличаются между собой очень незначительно. Аналогичным образом изменяются значения температур стеклования у углепластиков с двухфазной схемой армирования, изготовленных с использованием этого же связующего. Это еще раз доказывает, что материал жидкой фазы не оказывает существенного влияния на теплостойкость ПКМ.

В существенно большей степени материалы жидкой фазы оказывают влияние на величину изменения их теплоемкости (ΔC_p) (см. таблицу 4.4). Значение ΔC_p у базальтопластиков с диметакрилатом триэтиленгликоля в 7,2 раза (или на 86,2%) ниже, чем у образцов без материала жидкой фазы. В наименьшей степени на величину теплоемкости оказывает влияние силиконовый герметик (в 1,8 раза (или на 44,7%) его величина ниже, чем у образцов без материала жидкой фазы). Силиконовые герметики обладают повышенной термической и химической стойкостью, чем можно объяснить их неоднозначное влияние на изменение температуры стеклования [101, 113, 114].

Аналогичных закономерностей для углепластиков не установлено, и величины их теплоемкости при использовании всех исследуемых материалов жидкой фазы изменяются в пределах $\pm 7\%$.

Таким образом, внедрение в состав ПКМ материалов жидкой фазы приводит к снижению величины удельной теплоемкости и, кроме образцов с силиконовым герметиком, сопровождается незначительным снижением температуры стеклования.

4.6. Выводы по 4 главе

1. Разработана технология изготовления ПКМ с двухфазной схемой армирования, которая позволяет регулировать деформационно-прочностные характеристики композитов в широких пределах. Данная технология основана на использовании традиционных материалов (препрегов на основе эпоксидного связующего и тканного наполнителя), но с применением дополнительного материала жидкой фазы, в качестве которого в работе использованы: мономер (диметакрилат триэтиленгликоля), эластомер (силиконовый герметик) и олигомер (синтетический воск).

2. С помощью рентгеновского микротомографа исследована структура ПКМ, содержащих в качестве материалов жидкой фазы диметакрилат триэтиленгликоля, силиконовый герметик и синтетический воск и установлено, что их использование приводит к повышению пористости композита до 4,4...5,8%. Наименьшие значения пористости получены для ПКМ, в которых в качестве материала жидкой фазы использован синтетический воск, а наибольшие – диметакрилат триэтиленгликоля.

3. Разработана методика идентификации структуры ПКМ с использованием метода ИК-термографии, которая позволяет установить наличие (или отсутствие) материала жидкой фазы и определить его количество.

4. Установлено, что при ИК-термографии ПКМ, в которых в качестве материала жидкой фазы использован диметакрилат триэтиленгликоля, повышение температуры нагрева не приведет к улучшению соотношения сигнал/шум.

Повышению температурного контраста в данном случае способствует выполнение ИК-термографии в условиях влияния на образец ПКМ с двухфазной схемой армирования постоянного магнитного поля.

5. С использованием фононной теории теплопроводности, определены минимальные значения температуры нагрева ПКМ с двухфазной схемой армирования, обеспечивающие появление диагностического сигнала от материала жидкой фазы.

6. Экспериментально определены значения температурных контрастов, которые позволили установить оптимальное время наблюдения температурных сигналов от материала жидкой фазы в ПКМ с двухфазной схемой армирования: 0,5 мин – для углепластиков, в которых в качестве материала жидкой фазы использован диметакрилат триэтиленгликоля, 0,25 мин – для углепластиков, в которых в качестве материала жидкой фазы использован синтетический воск и сразу после нагрева – для углепластиков, в которых в качестве материала жидкой фазы использован силиконовый герметик.

7. Исследовано влияние схем армирования на изменение величины жесткости и прочности эпоксидной матрицы. Установлено, что при всех исследуемых схемах армирования жесткость ПКМ, выраженная через величину суммарного относительного прогиба, повышается, а прочность при растяжении и межслойном сдвиге снижается (в наименьшей степени снижение данных показателей наблюдается при перпендикулярном и диагональном нанесении материала жидкой фазы относительно растягивающих нагрузок).

8. Методом ДСК установлено, что значения температур стеклования для базальтопластиков, изготовленных на эпоксидном связующем без материала жидкой фазы и с использованием трех исследованных составов (диметакрилата триэтиленгликоля, силиконового герметика и синтетического воска) отличаются между собой менее чем на 5%. Силиконовый герметик очень незначительно повышает значения температуры стеклования, а синтетический воск, наоборот, снижает. Аналогичным образом изменяются значения температур стеклования у

углепластиков с двухфазной схемой армирования, изготовленных с использованием этого же связующего.

9. Установлено, что исследуемые материалы жидкой фазы оказывают существенное влияние на величину теплоемкости базальтопластиков, значения которой многократно снижаются. Аналогичных закономерностей для углепластиков не установлено и величины их теплоемкости при использовании всех исследуемых материалов жидкой фазы изменяются в пределах $\pm 7\%$.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ И КОЛИЧЕСТВА МАТЕРИАЛА ЖИДКОЙ ФАЗЫ НА ПРОЧНОСТЬ ПКМ ПРИ СТАТИЧЕСКИХ И УДАРНЫХ НАГРУЗКАХ

Оценка механических характеристик углепластиков и базальтопластиков с двухфазной схемой армирования осуществлялась на основании результатов экспериментальных исследований определения их прочности при растяжении и низкоскоростном ударе, модулей упругости и потерь при комнатной и отрицательных температурах.

5.1. Оценка влияния химической природы и количества материала жидкой фазы на прочность ПКМ при растяжении при различных температурах

Исследование прочности ПКМ при растяжении проводилось на образцах углепластиков с различным содержанием материала жидкой фазы [100, 235]. Изготовление образцов осуществлялось по ранее разработанной технологии (см. рисунок 4.1). Пропитка 4-х слоев углеродной ленты FibArmTape-230/300 выполнялась вручную эпоксидным связующим, состоящим из смолы Elan-Tech EC 57 и отвердителя W61. В качестве материалов жидкой фазы были использованы: диметакрилат триэтиленгликоля, силиконовый герметик и синтетический воск. Материалы жидкой фазы наносились между 2 и 3 слоями препрега вдоль образцов.

Во всех изготовленных образцах материал жидкой фазы идентифицировался ранее разработанным методом ИК-термографии [103] (см. главу 4), что позволило в зависимости от его содержания разделить образцы на три группы: с содержанием материала жидкой фазы 1-5 мас. ч., 5-10 мас. ч. и 10-20 мас. ч. Количество образцов в каждой серии составляло 15-25 шт. Испытания проводились при трех температурах: $+23\pm 2^{\circ}\text{C}$, -30°C и -50°C . Все образцы предварительно

выдерживались в морозильной камере PozisFH-258-1 (при -30°C) и в жидкостном криотермостате LOIP FT-311-80 (при -50°C) в течение 30 суток. Методом термогравиметрического анализа (ТГА) было определено содержание эпоксидной матрицы, которое составило 33-35%. Полученные результаты испытаний приведены в таблице 5.1 [91, 235].

Таблица 5.1 – Среднее значение прочности углепластиков с двухфазной схемой армирования при растяжении

Материал жидкой фазы	Прочность при растяжении, МПа при содержании материала жидкой фазы, мас. ч.		
	1-5	5-10	10-20
Среднее значение прочности при растяжении при температуре $(+23\pm 2)^{\circ}\text{C}$, МПа			
Без материала жидкой фазы	1800		
Диметакрилат триэтиленгликоля	1960	1910	1740
Силиконовый герметик	1510	1290	770
Синтетический воск	710	570	350
Среднее значение прочности при растяжении при температуре -30°C , МПа			
Без материала жидкой фазы	1360		
Диметакрилат триэтиленгликоля	1470	1360	1250
Силиконовый герметик	1210	1160	950
Синтетический воск	170	150	100
Среднее значение прочности при растяжении при температуре -50°C , МПа			
Без материала жидкой фазы	1270		
Диметакрилат триэтиленгликоля	1370	1270	1210
Силиконовый герметик	1290	1250	1160
Синтетический воск	165	135	60

Из приведенных в таблице 5.1 данных следует, что наибольшие значения прочности достигаются при минимальном содержании материала жидкой фазы (1-5 мас. ч).

При использовании в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля прочность при всех исследованных температурах повышается на ~8% по сравнению с образцами без материала жидкой фазы, что объясняется пластичным поведением эпоксидной матрицы (см. п. 3.3) [100, 112, 235].

Использование силиконового герметика в качестве материала жидкой фазы приводит к снижению прочности при растяжении при $+23\pm 2^\circ\text{C}$ и -30°C на 16% и 11% соответственно [100, 112, 235]. При температуре испытаний -50°C и содержании силиконового герметика менее 10 мас. ч., прочность углепластиков практически не изменяется и соответствует прочности контрольных образцов, не содержащих материал жидкой фазы.

Наибольшие потери прочности углепластиков (при всех температурах испытаний) зафиксированы для образцов, в которых в качестве материала жидкой фазы использован синтетический воск. При температуре $+23\pm 2^\circ\text{C}$ потери прочности составили 60% по сравнению с углепластиковыми образцами без материала жидкой фазы. Потери прочности после выдержки в условиях отрицательных температур составили ~88% по сравнению с контрольными образцами.

Для всех исследованных образцов при отрицательных температурах наблюдаются потери прочности по сравнению с прочностью при комнатной температуре. Так у углепластиков без материала жидкой фазы потеря прочности при температуре -30°C составила ~24%, а при -50°C ~29%. У углепластиков с диметакрилатом триэтиленгликоля, потеря прочности составила ~25% и ~30% при температурах испытаний -30°C и -50°C соответственно. У углепластиков с силиконовым герметиком при испытаниях при температуре -30°C потеря прочности составила ~20%. Однако при температуре -50°C потери прочности составляют всего 15%. У образцов с максимальным содержанием силиконового герметика при отрицательных температурах наблюдается повышение предела прочности на ~19% при температуре -30°C и на ~34% при температуре -50°C . При

использовании в качестве материала жидкой фазы синтетического воска потери прочности при отрицательных температурах составляют ~77%.

Полученные результаты полностью согласуются с результатами испытаний образцов углепластиков, изготовленных с использованием этого же связующего и биаксиальной углеродной ткани на основе волокна Т300. Схемы армирования материалом жидкой фазы, методика и режимы испытаний были приняты такими же, как при испытании образцов, изготовленных из однонаправленной углеродной ленты. Результаты испытаний образцов, изготовленных из биаксиальной углеродной ткани, показали, что использование диметакрилата триэтиленгликоля в качестве материала жидкой фазы позволяет повысить прочность углепластиков при растяжении при положительной температуре на ~5,5% по сравнению с углепластиками без материала жидкой фазы в составе матрицы. При испытаниях в условиях отрицательных температур повышение прочности не наблюдается (при -30°C повышение составило ~1%, а при -50°C – 0,4%). Использование силиконового герметика в качестве материала жидкой фазы привело к снижению прочности углепластиков при растяжении при всех исследуемых температурах: на ~29% при комнатной температуре, на ~15% при -30°C и на ~5% при -50°C. При использовании синтетического воска в качестве материала жидкой фазы наблюдается наибольшая потеря прочности при всех исследуемых температурах, даже при комнатной температуре потери прочности составили ~69% [105, 118, 239, 241].

Аналогичные испытания проведены для образцов базальтопластиков. Установлено, что, если использовать в качестве материала жидкой фазы диметакрилат триэтиленгликоля, то имеет место очень незначительное повышение прочности (на ~2%) по сравнению с базальтопластиками без материала жидкой фазы. Силиконовый герметик и синтетический воск, наоборот способствуют снижению прочности при растяжении на ~11% и ~31% соответственно [99, 122, 232, 242].

Независимо от армирующего наполнителя использование в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля позволяет повысить

прочность. Для этих образцов получены минимальные значения среднеквадратического отклонения экспериментальных данных (таблицы 5.2 и 5.3).

Таблица 5.2 – Значения среднеквадратического отклонения прочности углепластиков при растяжении

Материал жидкой фазы	Температура испытаний, °С		
	+23	-30	-50
Среднеквадратическое отклонение, МПа			
Без материала жидкой фазы	27,0	36,7	85,5
Диметакрилат триэтиленгликоля	15,9	15,5	61,1
Силиконовый герметик	58,8	59,5	53,3
Синтетический воск	19,2	21,6	23,0

Таблица 5.3 – Значения среднеквадратического отклонения и коэффициента вариации прочности базальтопластиков при комнатной температуре

Материал жидкой фазы	Среднеквадратическое отклонение, МПа	Коэффициент вариации, %
Без материала жидкой фазы	21,82	2,89
Диметакрилат триэтиленгликоля	5,94	0,77
Силиконовый герметик	38,37	5,69
Синтетический воск	43,57	8,4

Основной причиной повышения прочности ПКМ с двухфазной схемой армирования является изменение механизма разрушения, которое происходит, вероятно, за счет стопорения магистральной трещины при ее контакте с материалом жидкой фазы. В результате ранее проведенных исследований (см. 3 главу) было установлено, что эпоксидное связующее в процессе своего отверждения не вступает в химическое взаимодействие с использованными в

работе материалами жидкой фазы и поэтому на модели композита (рисунок 5.1) [235] с двухфазной схемой армирования, применяемые материалы показаны разными цветами (материал жидкой фазы показан светлым тоном). На эпюре напряжений выделены три области:

- область I, в которой расположена трещина, возникшая в результате нагружения. В точке А располагается вершина трещины, где напряжение стремится к своему максимальному значению;
- область II, в которой будет распространяться трещина в процессе дальнейшего нагружения;
- область III, где расположен материал жидкой фазы. Точка Б располагается непосредственно в материале жидкой фазы.

Области I и II относятся к стандартному ПКМ, состоящему из волокнистого наполнителя и эпоксидной матрицы, а область III – представляет собой материал жидкой фазы.

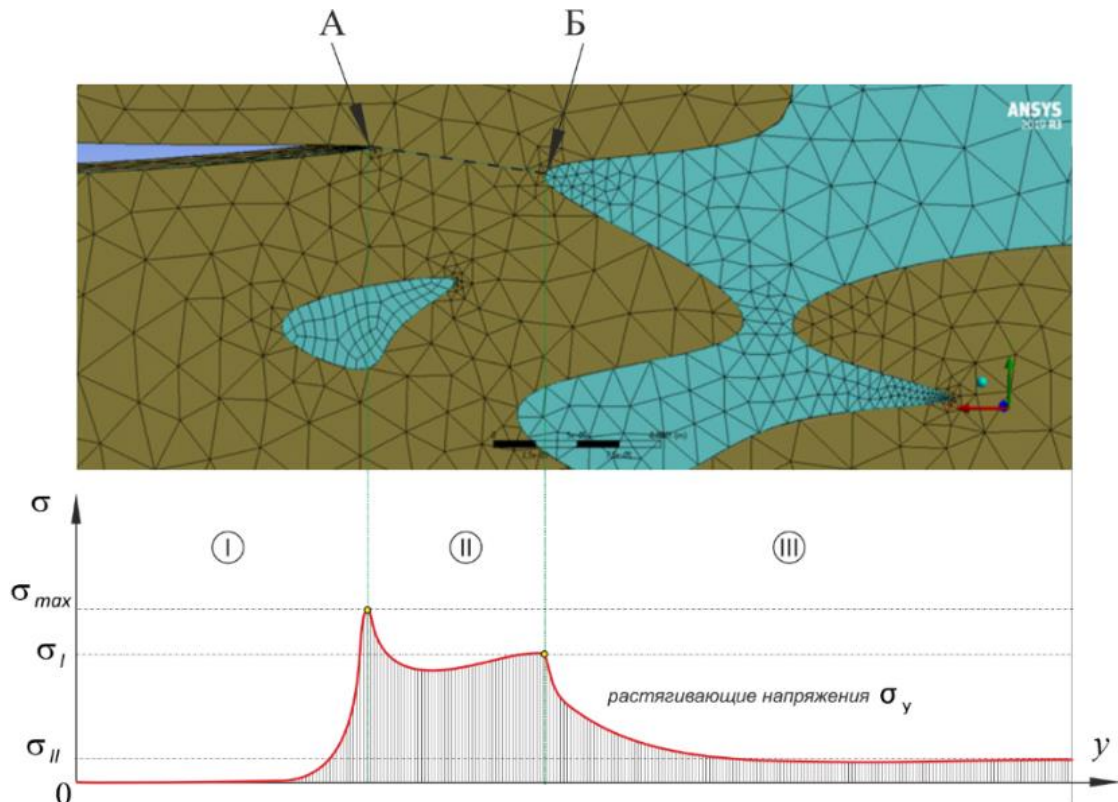


Рисунок 5.1 – Модель углепластика с указанием максимальных напряжений, областей, в которых расположен материал жидкой фазы, трещины, возникшей в процессе нагружения, и участка концентрации напряжений (АБ)

Приведенная на рисунке 5.1 эпюра напряжений является условной, что связано со случайным расположением материала жидкой фазы, который располагается и справа, и снизу относительно трещины. Размеры материала жидкой фазы и его форма будут оказывать существенное влияние на концентрацию напряжений в вершине А. Однако независимо от этих условий, в материале жидкой фазы происходит релаксация напряжений, и дальнейший рост магистральной трещины прекращается.

5.2. Модель устойчивости ПКМ с двухфазной схемой армирования

При описании поведения ПКМ с двухфазной схемой армирования используем параметр сплошности ψ (или параметр поврежденности $\omega = 1 - \psi$), который задается с помощью кинетического уравнения, базирующегося на двух гипотезах [6, 7]:

$$\frac{d\psi}{dt} = -f[\sigma(t)], \quad \frac{d\psi}{dt} = -f[\sigma(t), \psi], \quad (5.1)$$

где $\sigma(t)$ – напряжение, зависящее от времени t .

Предположим, что устойчивость ПКМ в зоне материала жидкой фазы будет пропорциональна снижению прочности матрицы с материалом жидкой фазы M в зависимости от некоторого напряжения $\sigma(t)$ и величины накопленной поврежденности $\omega = 1 - \psi$ [94].

$$\frac{dM}{dt} = -f[M, \sigma(t), \psi]. \quad (5.2)$$

Разрушение ПКМ с двухфазной схемой армирования происходит под действием напряжений в каждом из структурных элементов: композит – межфазный слой – материал жидкой фазы. Предположим, что рост поврежденности материала под действием нарастающего во времени напряжения $\sigma(t)$ происходит с учетом величины M и имеет экспоненциальный характер.

Согласно кинетической гипотезе, скорость роста параметра поврежденности имеет степенную зависимость от эффективного напряжения $\frac{d\omega}{dt} = f(\sigma_e) = C\sigma_e^n = C\left(\frac{\sigma}{1-\omega}\right)^n$, которое при постоянной нагрузке растёт $\sigma_e = \frac{\sigma}{1-\omega}$ [170]. Изменение эффективного напряжения σ_e в ПКМ с двухфазной схемой армирования в течение некоторого времени t приложения нагрузки σ можно описать выражением (5.3) [94]:

$$\sigma_e = \sigma_{e_0\text{ м}} \exp\left(\frac{d\omega_{\text{м}}}{dt} \cdot t\right) + \sigma_{e_0\text{ а}} \exp\left(\frac{d\omega_{\text{а}}}{dt} \cdot t\right) + \sigma_{e_0\text{ к}} \exp\left(\frac{d\omega_{\text{к}}}{dt} \cdot t\right), \quad (5.3)$$

где $\sigma_{e_0\text{ м}}$, $\sigma_{e_0\text{ а}}$, $\sigma_{e_0\text{ к}}$ – начальное эффективное напряжение в матрице с материалом жидкой фазы, межфазном слое на границе раздела эпоксидной матрицы и материала жидкой фазы и композите без материала жидкой фазы (в системе «связующее – армирующий материал») соответственно; $\frac{d\omega_{\text{м}}}{dt}$, $\frac{d\omega_{\text{а}}}{dt}$, $\frac{d\omega_{\text{к}}}{dt}$ – скорости роста параметра поврежденности в матрице с материалом жидкой фазы, межфазном слое и объеме композита без материала жидкой фазы соответственно; t – время приложения нагрузки.

Представим влияние напряжений в межфазном слое на общее напряжение композита через коэффициент реализации прочности матрицы g ($g > 0$). Преобразуем выражение (5.3) с учетом коэффициента g [94].

$$\sigma_e = \sigma_{e_0\text{ м}} \exp\left(\frac{d\omega_{\text{м}}}{dt} \cdot t\right) + g\sigma_{e_0\text{ к}} \exp\left(\frac{d\omega_{\text{к}}}{dt} \cdot t\right). \quad (5.4)$$

При достижении поврежденности некоторого критического значения ($\omega^*=1$), при котором происходит разрушение материала, выражение (5.4) примет вид [94]:

$$\sigma_{e\text{ max}} = \sigma_{e\text{ м max}} + g\sigma_{e\text{ к max}}, \quad (5.5)$$

где $\sigma_{e\text{ max}}$, $\sigma_{e\text{ м max}}$, $\sigma_{e\text{ к max}}$ – максимальные эффективные напряжения ПКМ с двухфазной схемой армирования, матрицы с материалом жидкой фазы и композита без материала жидкой фазы соответственно.

Исходя из того, что критическое время до разрушения $t^* = \int_{\sigma}^{\infty} \frac{d\sigma_e}{\sigma_e f(\sigma_e)}$ [170], находим выражение для определения t^* для системы ПКМ с двухфазной схемой армирования [94]:

$$t^* = \int_{\sigma}^{\infty} \frac{d\sigma_{e_{Mmax}}}{\sigma_{e_{Mmax}} f(\sigma_{e_{Mmax}})} + g \int_{\sigma}^{\infty} \frac{d\sigma_{e_{Kmax}}}{\sigma_{e_{Kmax}} f(\sigma_{e_{Kmax}})}. \quad (5.6)$$

На основании результатов проведенных испытаний (см. главу 4 и таблицу 5.1) находим значения коэффициентов реализации прочности (таблица 5.4) [94].

Таблица 5.4 – Расчетные значения коэффициента реализации прочности эпоксидной матрицы, содержащей материалы жидкой фазы

Материал жидкой фазы	Значение коэффициента реализации прочности матрицы g при содержании материала жидкой фазы, мас. ч.		
	1-5	5-10	10-20
Диметакрилат триэтиленгликоля	~0,99	~ 0,94	~ 0,91
Силиконовый герметик	~0,82	~ 0,7	~ 0,42

Как видно из полученных результатов (таблица 5.4), коэффициент реализации прочности эпоксидной матрицы растет с уменьшением количества материала жидкой фазы. При увеличении количества силиконового герметика до 10 и 20 мас. ч. значения коэффициента реализации прочности снижаются в ~1,2 раза и в 2 раза соответственно. В меньшей степени значение коэффициента реализации прочности снижается при использовании в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля.

5.3. Оценка влияния химической природы и количества материала жидкой фазы на прочность ПКМ при ударных нагрузках при различных температурах

Исследование влияния количества материала жидкой фазы на ударную прочность углепластиков осуществлялось на образцах с содержанием материала жидкой фазы: 1-5 мас. ч., 5-10 мас. ч. и 10-20 мас. ч., при трех температурах: $+23\pm 2^{\circ}\text{C}$, -30°C и -50°C (таблица 5.5). Предварительно образцы выдерживались в течение 30 суток при -30°C и при -50°C в климатической камере КМН-64S. Испытания проводились при комнатной температуре по методу Шарпи с применением копра маятникового Testsystems TСКМ-300.

Изготовление образцов осуществлялось по ранее разработанной технологии с использованием углеродной ленты FibArmTape-230/300 (20 слоев), пропитанной связующим, состоящим из смолы Elan-Tech EC 57 и отвердителя W61. В качестве материалов жидкой фазы использовались диметакрилат триэтиленгликоля, силиконовый герметик и синтетический воск. Материалы жидкой фазы наносились между 10 и 11 слоями вдоль образцов, горизонтально действию ударной нагрузки. Размеры образцов составили 50x15x6,3 мм (50x15x7,0 мм – у образцов с синтетическим воском).

Анализ полученных результатов показал, что при использовании в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового герметика наибольшая ударная прочность достигается при их минимальном содержании в композите, в то время как при использовании синтетического воска, наоборот – при максимальном (таблица 5.5) [235].

При использовании в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля ударная прочность углепластиков при всех исследованных температурах увеличивается на 31-36%. При использовании силиконового герметика ударная прочность при комнатной температуре и при -30°C повышается на 18 и 20% соответственно. При использовании синтетического воска более 10

мас. ч. ударная прочность повышается на 20% при комнатной температуре, на 33% при -30°C и на 8% при -50°C [91, 100, 112, 235]. Повышение ударной прочности углепластиков с двухфазной схемой армирования, вероятно, связано с диссипацией энергии удара материалом жидкой фазы.


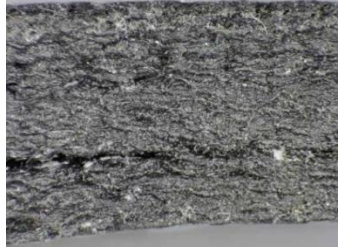
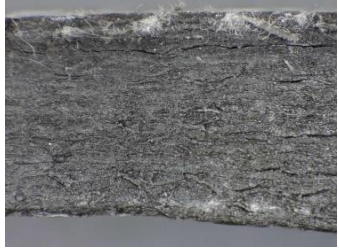
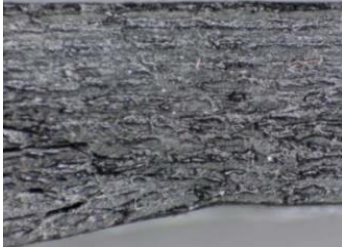

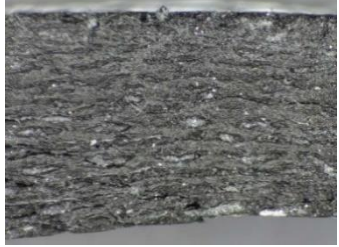

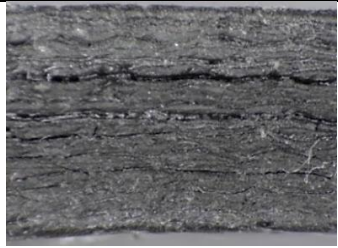
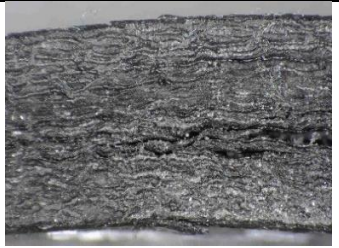
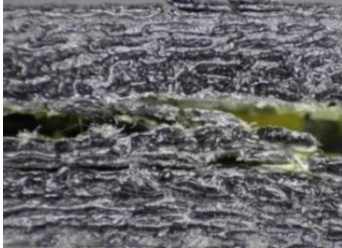
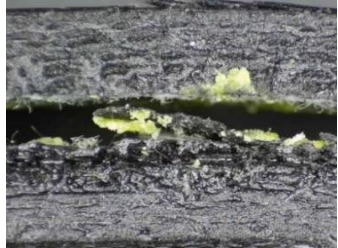
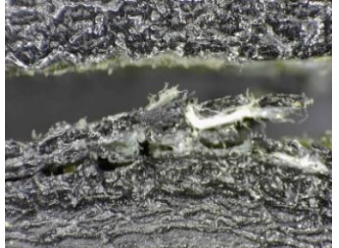
Таблица 5.5 – Средние значения ударной прочности углепластиков с двухфазной схемой армирования

Материал жидкой фазы	Ударная прочность, кДж/м ² при содержании материала жидкой фазы, мас. ч.		
	1-5	5-10	10-20
Среднее значение ударной прочности при температуре $(+23\pm 2)^{\circ}\text{C}$			
Без материала жидкой фазы	96		
Диметакрилат триэтиленгликоля	150	130	106
Силиконовый герметик	117	103	90
Синтетический воск	105	105	120
Среднее значение ударной прочности при температуре -30°C			
Без материала жидкой фазы	80		
Диметакрилат триэтиленгликоля	120	118	90
Силиконовый герметик	100	80	60
Синтетический воск	103	113	120
Среднее значение ударной прочности при температуре -50°C			
Без материала жидкой фазы	110		
Диметакрилат триэтиленгликоля	160	120	94
Силиконовый герметик	100	95	50
Синтетический воск	76	100	120

В таблице 5.6 представлены фото образцов после их испытаний при различных температурах, из которых следует, что в структуре углепластиков, в которых в качестве материала жидкой фазы использован синтетический воск,

имеет место образование крупных трещин на межфазной границе материал жидкой фазы – эпоксидная матрица.

Таблица 5.6 – Структура образцов углепластиков с двухфазной схемой армирования после испытаний на ударную прочность

Материал жидкой фазы	Температура испытаний, °С		
	+23±2	-30	-50
Без материала жидкой фазы			
Диметакрилат триэтиленгликоля			
Силиконовый герметик			
Синтетический воск			

Результаты испытаний ударной прочности, выполненные на образцах, изготовленных с использованием биаксиальной углеродной ткани, согласуются с результатами, полученными при испытании образцов, изготовленных на основе однонаправленной углеродной ленты. Так, применение в качестве материала

жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля позволило повысить ударную прочность при всех исследованных температурах по сравнению с углепластиковыми образцами без материала жидкой фазы: на ~22% при комнатной температуре, на ~21% при температуре -30°C и на ~15% при температуре -50°C. Использование силиконового герметика привело к ухудшению величины ударной прочности на 3% и на 23% при температурах -30°C и -50°C соответственно. У образцов с синтетическим воском, используемым в качестве материала жидкой фазы, после выдержки при температуре -30°C ударная прочность повышается на ~17%, а при -50°C, наоборот, снижается на 17% [234, 238].

В таблице 5.7 приведены значения среднеквадратических отклонений и коэффициентов вариации экспериментальных данных.

Таблица 5.7 – Значения среднеквадратического отклонения и коэффициента вариации ударной прочности углепластиков

Материал жидкой фазы	Температура испытаний, °С		
	+23	-30	-50
Среднеквадратическое отклонение, кДж/м ²			
Без материала жидкой фазы	0,63	15,8	8,4
Диметакрилат триэтиленгликоля	0,26	4,3	6,6
Силиконовый герметик	0,87	7,7	8,5
Синтетический воск	0,73	9,3	22,5
Коэффициент вариации, %			
Без материала жидкой фазы	5,63	16,87	6,95
Диметакрилат триэтиленгликоля	2,45	5,05	4,2
Силиконовый герметик	8,14	8,42	9,08
Синтетический воск	6,57	8,27	22,6

Анализ результатов статистического анализа показал, что использование в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля позволяет в значительной степени снизить разброс экспериментальных значений, при этом

минимальные значения статистических характеристик наблюдаются при всех исследуемых температурах.

5.4. Оценка модулей упругости и потерь ПКМ, армированных материалом жидкой фазы

Испытания по оценке упругих характеристик ПКМ с двухфазной схемой армирования выполнялись методом динамического механического анализа (ДМА) на образцах базальтопластиков, изготовленных из 4-х слоев биаксиальной базальтовой ткани БТ-400 (0/90°), предварительно пропитанных эпоксидным связующим, состоящим из смолы Elan-Tech ЕС 57 и отвердителя W61. Материал жидкой фазы (диметакрилат триэтиленгликоля, силиконовый герметик и синтетический воск) наносился между 2 и 3 слоями ткани в соответствии с 6 схемой армирования (см. таблицу 4.2). При изготовлении образцов базальтопластиков материалы жидкой фазы матрицы наносились на расстоянии 50 мм друг от друга в виде валиков шириной ~5 мм (рисунок 5.2).

Отверждение базальтопластиков осуществлялось при температуре +80°С с использованием лампы ИК-нагрева при включенном вакуумном насосе, что обеспечивало давление ~1 атм. После отверждения пластину базальтопластика разрезали на образцы и ранее разработанным методом ИК-термографии все полученные образцы разделили на две группы: с минимальным (до 5 мас. ч.) и максимальным (~10 мас. ч.) содержанием материала жидкой фазы.

В результате ДМА были получены значения модулей упругости и потерь базальтопластиков с различным содержанием материалов жидкой фазы (рисунки 5.3 и 5.4) [95]. Для удобства анализа полученных результатов они представлены в табличной форме (таблица 5.8.) [95, 96, 113] при температурах +30°С и +75°С.

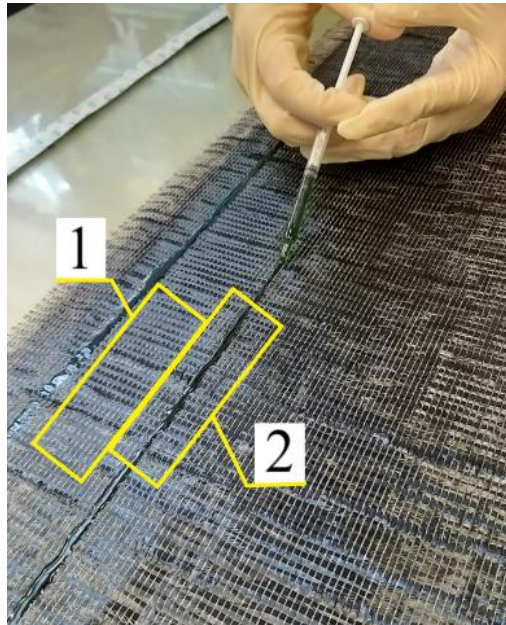
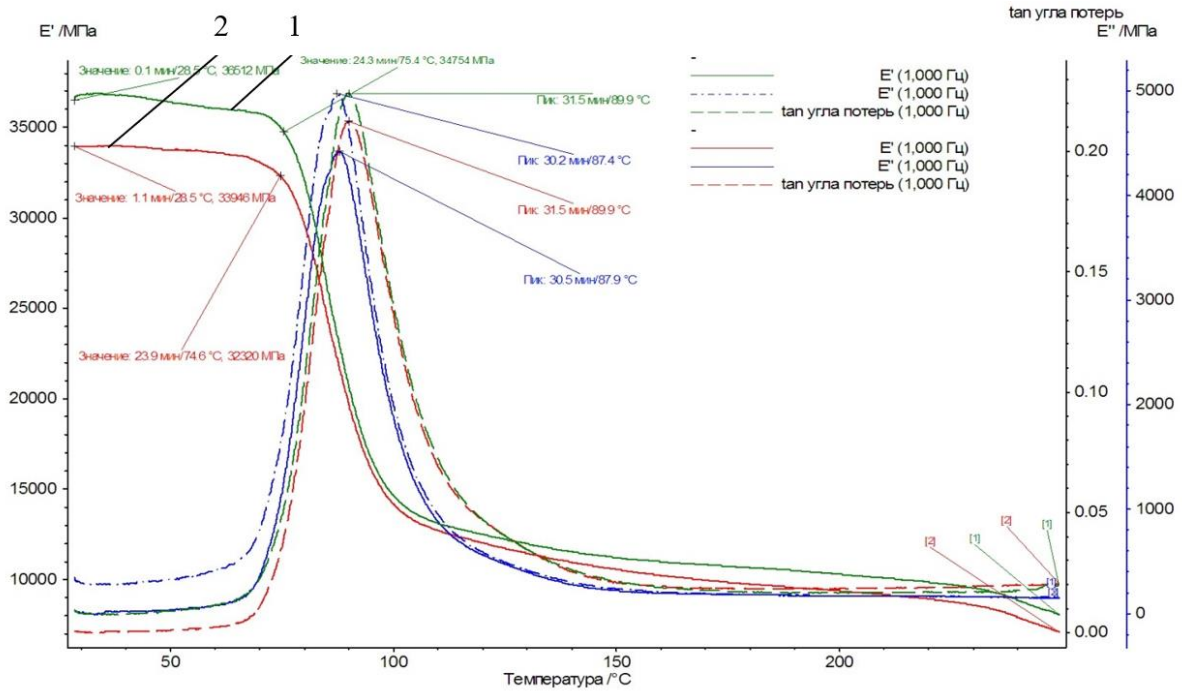


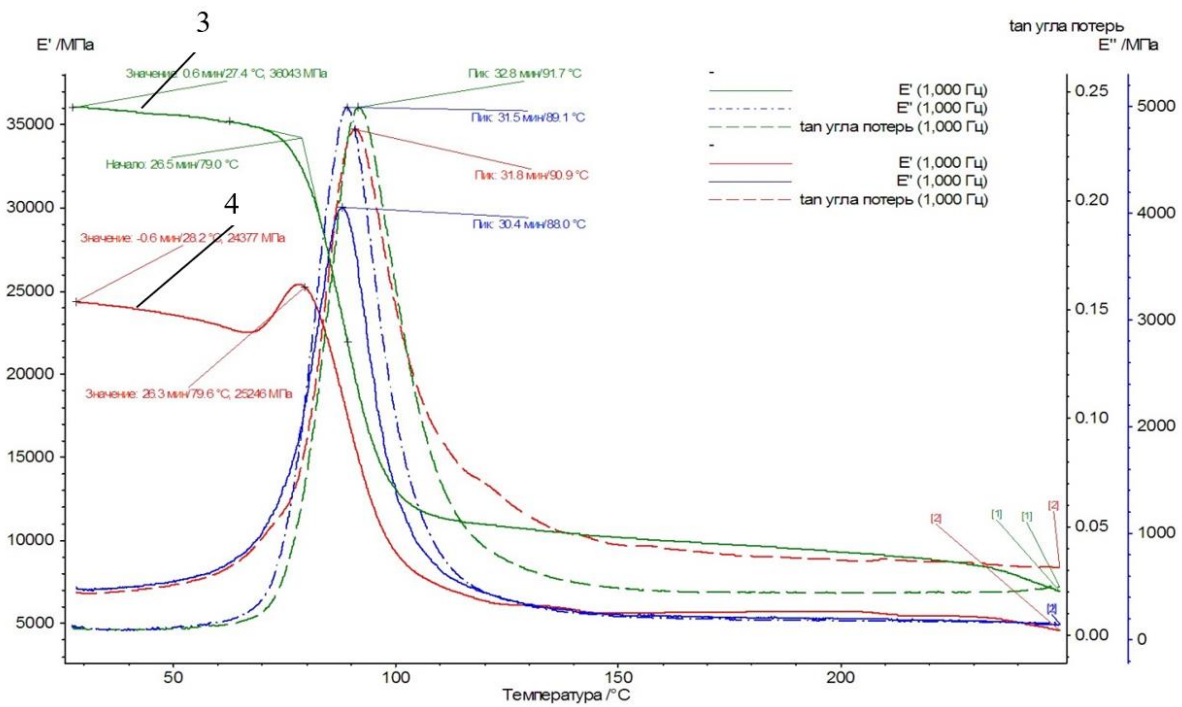
Рисунок 5.2 – Фото технологической операции нанесения на препрег материала жидкой фазы с указанием областей его расположения: минимальное содержание материала жидкой фазы (1); максимальное содержание материала жидкой фазы (2)

Таблица 5.8 – Значения модулей упругости базальтопластиков

Материал жидкой фазы	Модуль упругости при изгибе, МПа при температурах °С при содержании материала жидкой фазы, мас.ч.			
	+30°С		+75°С	
	до 5 мас. ч.	≈10 мас. ч.	до 5 мас. ч.	≈10 мас. ч.
Без материала жидкой фазы	36512		34754	
Диметакрилат триэтиленгликоля	25250	15000	24380	7500
Силиконовый герметик	36040	33990	34100	32100
Синтетический воск	33950	30740	32320	28100

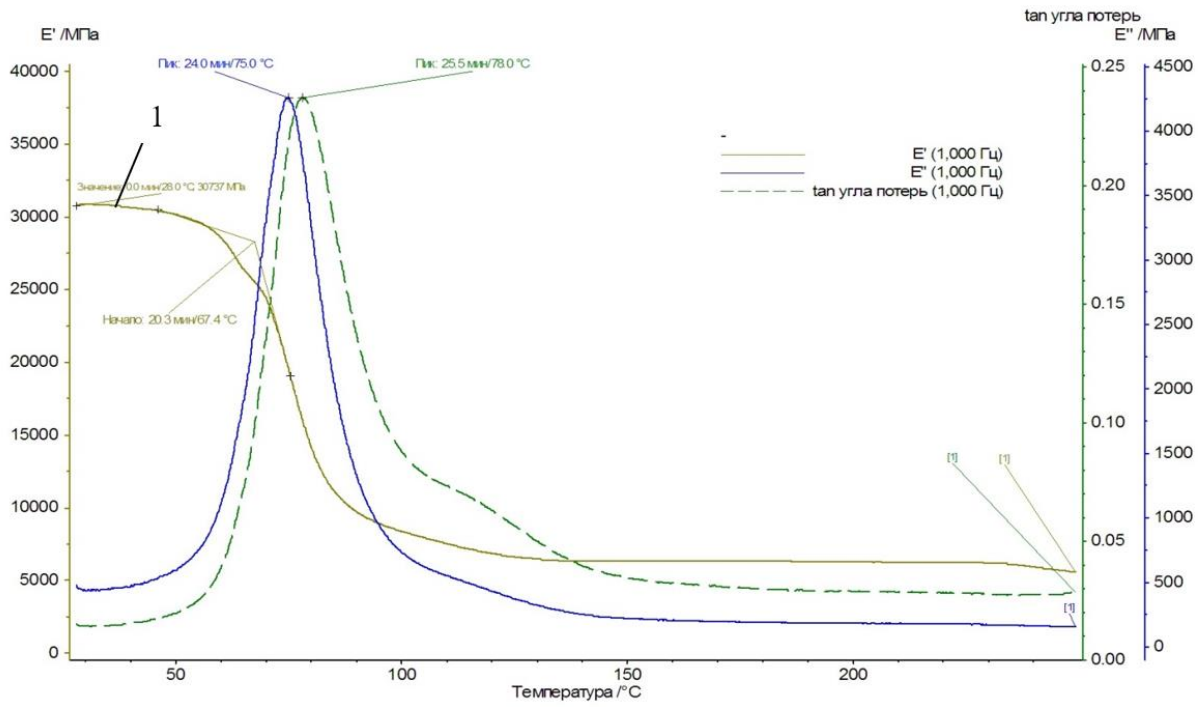


а)

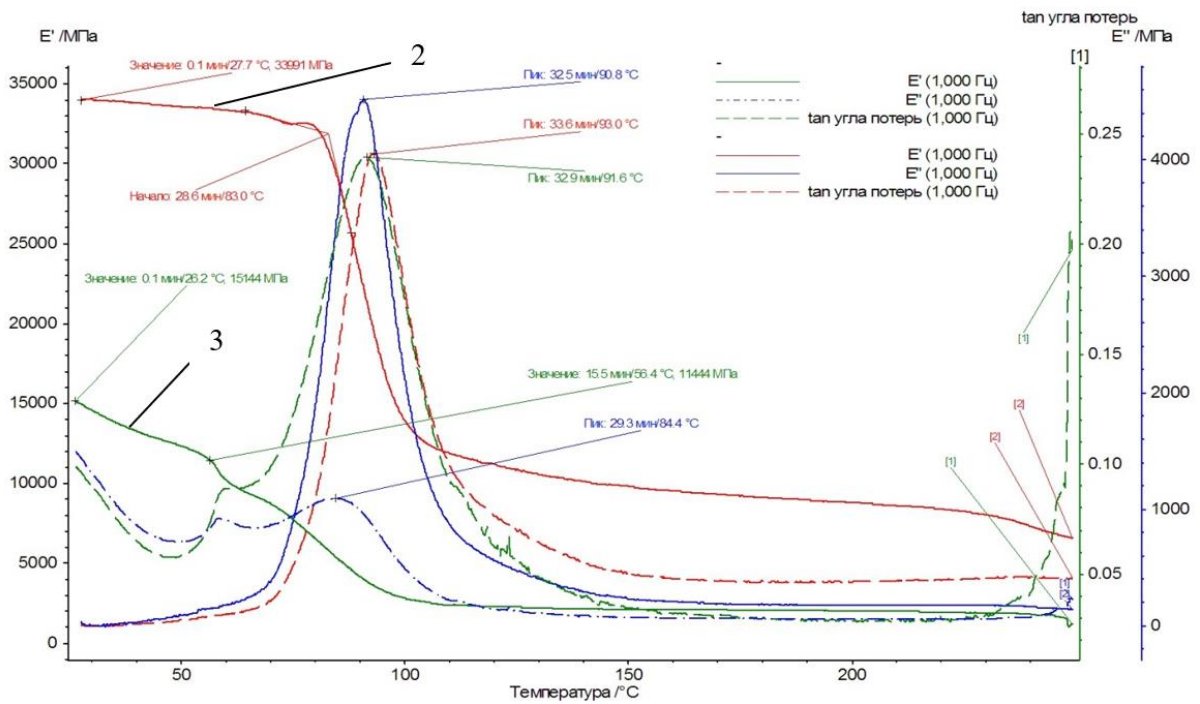


б)

Рисунок 5.3 – Кривые ДМА для образцов базальтопластиков без материала жидкой фазы (а, 1) и с материалом жидкой фазы в количестве 1-5 мас. ч.: синтетический воск (а, 2), силиконовый герметик (б, 3), диметакрилат триэтиленгликоля (б, 4)



а)



б)

Рисунок 5.4 – Кривые ДМА для образцов базальтопластиков, содержащих материал жидкой фазы в количестве 5-10 мас. ч.: синтетический воск (а, 1), силиконовый герметик (б, 2) диметакрилат триэтиленгликоля (б, 3)

Анализ результатов ДМА позволяет сделать следующие выводы: использование в качестве материала жидкой фазы в количестве до 5 мас. ч. силиконового герметика и синтетического воска практически не оказывают влияния на упругие свойства базальтопластиков, в то время как диметакрилат триэтиленгликоля даже при небольшом содержании (до 5 мас. ч.) способствует снижению модуля упругости на ~30% как при +30°C, так и +75°C.

Увеличение количества диметакрилата триэтиленгликоля в составе матрицы композита в два раза (до 10 мас. ч.) приводит к снижению модуля упругости на ~41% при +30°C и на ~70% при +75°C, тогда как для образцов с силиконовым герметиком значение данного показателя уменьшилось на ~6%, а с синтетическим воском на 9,5% и 13% при температурах +30°C и +75°C соответственно.

Аналогичная зависимость наблюдается и для модуля потерь, снижение которого у образцов с диметакрилатом триэтиленгликоля в составе матрицы достигает ~20%, а у базальтопластиков с силиконовым герметиком и синтетическим воском всего 4% и 7% соответственно. При увеличении в образце количества материала жидкой фазы до 10 мас. ч., модуль потерь снижается на 70%, 5,6% и 10,5% для базальтопластиков с диметакрилатом триэтиленгликоля, силиконовым герметиком и синтетическим воском соответственно [95, 113].

Существенное изменение упругих свойств базальтопластиков с диметакрилатом триэтиленгликоля, вероятно, связано с изменением геометрических размеров материала жидкой фазы. Особенностью диметакрилата триэтиленгликоля по сравнению с остальными использованными материалами жидкой фазы является его наименьшая вязкость, что привело к его хорошему растеканию, и в итоге увеличило площадь его контакта с волокнистым наполнителем.

После проведения испытаний методом ДМА, для всех использованных образцов методом гидростатического взвешивания были определены значения их пористости. Установлено, что при содержании в базальтопластиках в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля в количествах до 5 мас. ч., максимальные значения пористости составили 4,4%. По сравнению с ПКМ, в

котором содержание этого материала жидкой фазы составляло ~20 мас. ч. (см. раздел 4.2), значение пористости снизилось на 24%. Пористость ПКМ при увеличении содержания диметакрилата триэтиленгликоля до 10 мас. ч., повышается и составляет 4,9 - 5,1%.

Аналогичные результаты получены для базальтопластиков, в которых в качестве материала жидкой фазы использован силиконовый герметик. При его содержании в количествах до 5 мас. ч., максимальные значения пористости составили 4,1%. По сравнению с ПКМ, в котором содержание этого материала жидкой фазы составляло ~20 мас. ч. (см. раздел 4.2), значение пористости снизилось на 19,6%.

Пористость базальтопластиков, в которых в качестве материала жидкой фазы использован синтетический воск составила 4,1 - 4,3%. При его увеличении до 10 мас. ч. значение пористости не изменяется.

Такие высокие значения пористости связаны с ручной пропиткой армирующего наполнителя эпоксидным связующим и вакуумной технологией формования образцов.

5.5. Выводы по 5 главе

1. В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что наибольшие значения прочности углепластиков при растяжении достигаются при минимальном содержании материала жидкой фазы (1-5 мас. ч). При использовании в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля прочность при растяжении (для всех исследованных температур) повышается на ~8% по сравнению с образцами без материала жидкой фазы. Использование силиконового герметика в качестве материала жидкой фазы приводит к снижению прочности при растяжении при $+23\pm 2^\circ\text{C}$ и -30°C на 16% и 11% соответственно. Наибольшие потери прочности углепластиков (при всех

температурах испытания) зафиксированы для образцов, в которых в качестве материала жидкой фазы содержался синтетический воск (на 60-80 %).

2. Получены аналитические зависимости, позволяющие определить значения коэффициентов, характеризующих изменение прочности эпоксидной матрицы за счет введения материала жидкой фазы. Установлено, что коэффициент реализации прочности эпоксидной матрицы при уменьшении количества материала жидкой фазы растет. При содержании в качестве материала жидкой фазы силиконового герметика до 10 и 20 мас. ч., значения коэффициента реализации прочности снижаются в ~1,2 раза и в 2 раза соответственно. В меньшей степени значение коэффициента реализации прочности снижается при использовании в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля.

3. Экспериментально установлено, что наибольшими значениями ударной прочности обладают углепластики, содержащие в качестве материала жидкой фазы диметакрилат триэтиленгликоля (ударная прочность при всех исследованных температурах увеличивается на 31-36%). При использовании в качестве материала жидкой фазы силиконового герметика ударная прочность углепластиков при комнатной температуре и при температуре -30°C повышается на 18 и 20% соответственно. При использовании в качестве материала жидкой фазы синтетического воска более 10 мас. ч. ударная прочность углепластика повышается на 20% при комнатной температуре, на 33% при -30°C и на 8% при -50°C .

4. Анализ результатов ДМА позволяет сделать вывод о том, что использование в качестве материала жидкой фазы в количестве до 5 мас. ч. силиконового герметика и синтетического воска практически не оказывает влияние на упругие свойства базальтопластиков, в то время как диметакрилат триэтиленгликоля даже при небольшом содержании (до 5 мас. ч.) способствует снижению модуля упругости на ~30% как при $+30^{\circ}\text{C}$, так и $+75^{\circ}\text{C}$. Увеличение количества диметакрилата триэтиленгликоля в составе матрицы базальтопластика в два раза (до 10 мас. ч.) приводит к снижению модуля упругости на ~41% при $+30^{\circ}\text{C}$ и на ~70% при $+75^{\circ}\text{C}$, тогда как для образцов с силиконовым герметиком

значение данного показателя уменьшилось на ~6%, а с синтетическим воском на 9,5% и 13% при температурах +30 °С и +75°С соответственно.

5. Значения пористости ПКМ, определенные методом гидростатического взвешивания, показали, что, если в качестве материала жидкой фазы использовать диметакрилат триэтиленгликоля в количествах до 5 мас. ч., максимальные значения пористости не превышают 4,4%. По сравнению с ПКМ, в котором содержание этого материала жидкой фазы составляло ~20 мас. ч., значение пористости снизилось на 24%. При увеличении содержания диметакрилата триэтиленгликоля до 10 мас. ч., величина пористости повышается и составляет 4,9 - 5,1%. Если в качестве материала жидкой фазы использовать силиконовый герметик в количествах до 5 мас. ч., максимальные значения пористости составляют 4,1%. По сравнению с ПКМ, в котором содержание этого материала жидкой фазы составляло ~20 мас. ч., значение пористости снизилось на 19,6%. Пористость базальтопластиков, в которых в качестве материала жидкой фазы использован синтетический воск, составляет 4,1-4,3% и не изменяется при увеличении его содержания в ПКМ.

ГЛАВА 6. МОДЕЛИРОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ПКМ С ДВУХФАЗНОЙ СХЕМОЙ АРМИРОВАНИЯ И ОПТИМИЗАЦИЯ МАТЕРИАЛА ЖИДКОЙ ФАЗЫ

6.1. Разработка модели углепластика с двухфазной схемой армирования

Для оценки напряженно-деформированного состояния ПКМ с двухфазной схемой армирования была разработана модель углепластика, содержащего в качестве материала жидкой фазы силиконовый герметик. Этот выбор связан с существенно большей вязкостью силиконового герметика, чем у диметакрилата триэтиленгликоля, что препятствует его хаотичному перераспределению между волокнами.

Разработанная модель углепластика [244], состоит из трех групп элементов: ортотропного углеродного армирующего материала (рисунок 6.1, 1), изотропной эпоксидной матрицы (рисунок 6.1, 2) и изотропного материала жидкой фазы (рисунок 6.1, 3).

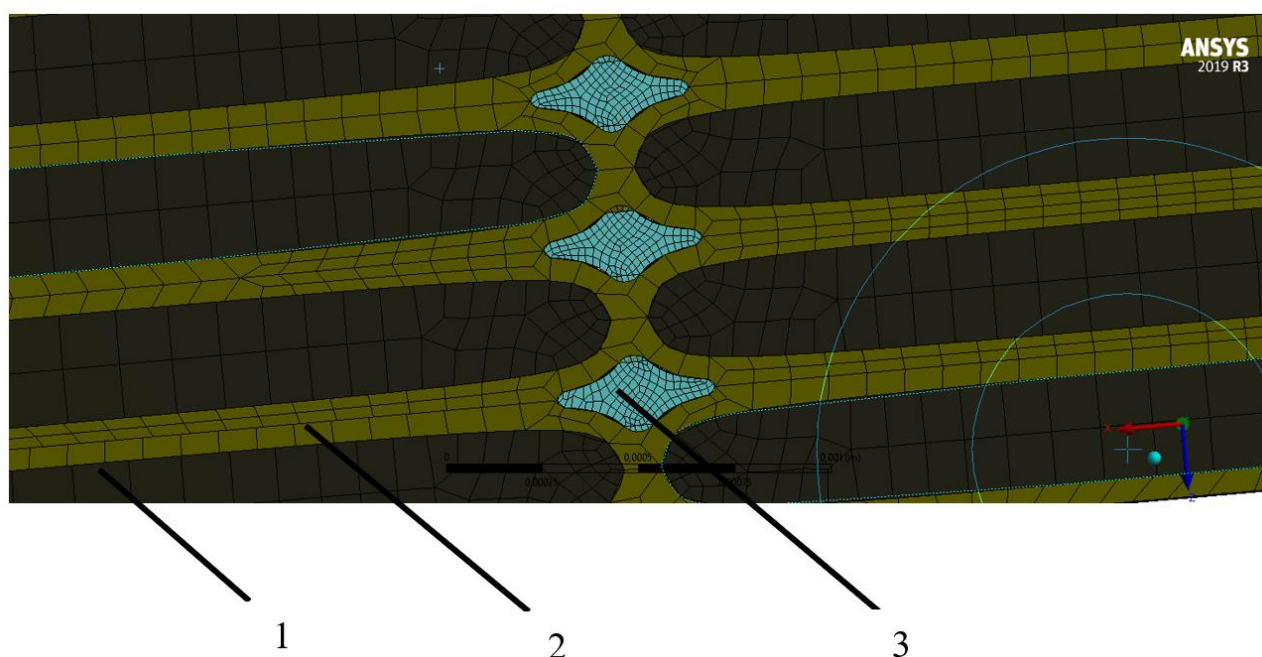


Рисунок 6.1 – Элемент модели углепластика с двухфазной схемой армирования:
1 – углеродное волокно; 2 – эпоксидная матрица; 3 – материал жидкой фазы

Свойства углепластика представлены в таблице 6.1. В качестве материала жидкой фазы использованы эластомеры, отличающиеся между собой упругими и прочностными свойствами (таблица 6.2). Эпоксидная матрица в модели представляет собой непрерывную фазу. Геометрические размеры каждой из фаз в модели заданы такими, чтобы соответствовать фазовому составу ПКМ, состоящему из 40% матрицы и 60% армирующего наполнителя.

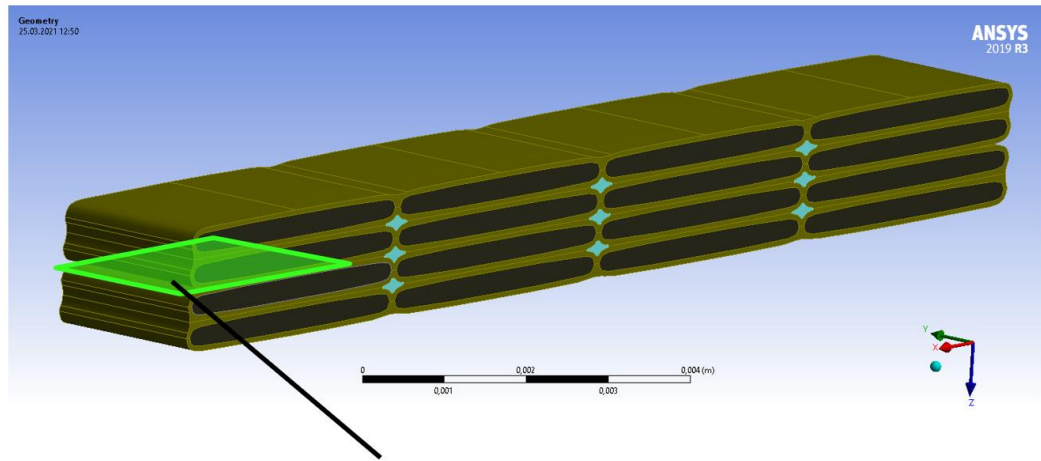
Таблица 6.1 – Свойства углепластика на основе эпоксидной матрицы

Показатели	Характеристики вдоль осей		
	X	Y	Z
Модуль упругости, МПа	121000	8600	8600
	Характеристики в плоскостях		
	XY	YZ	XZ
Коэффициент Пуассона	0,27	0,4	0,27
Модуль сдвига, МПа	4700	3100	4700

Таблица 6.2 – Свойства эластомерных материалов, используемых при моделировании

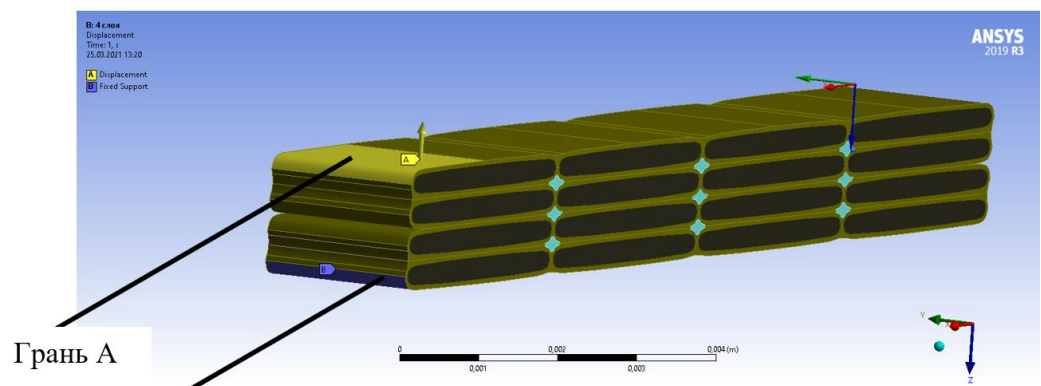
№ состава	Модуль упругости, МПа	Модуль сдвига, МПа	Коэффициент Пуассона	Плотность, кг/м ³	Предел прочности, МПа
1	1	0,38	0,48	1060	6
2	10	3,8			40
3	20	6,76			50
4	50	16,9			50
5	100	33,8			50

В образце смоделирована зона предварительного расслоения (рисунок 6.2, а), к которой приложена нагрузка, приводящая к расслоению.



Зона предварительного расслоения

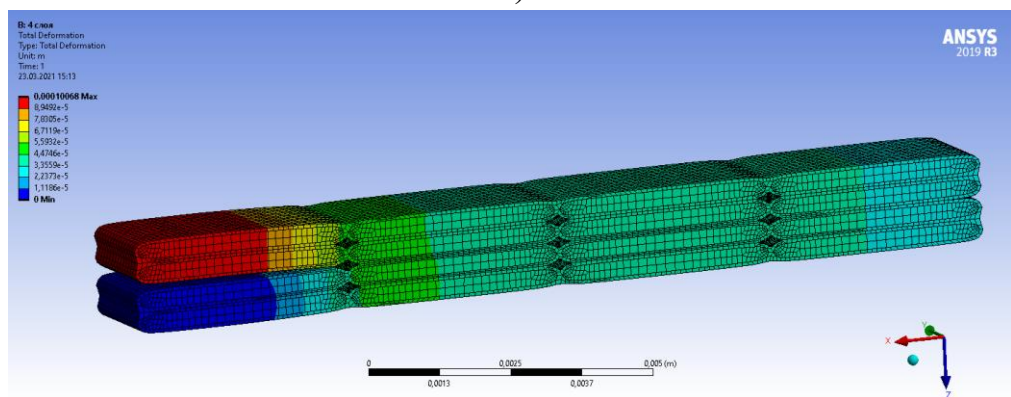
а)



Грань А

Грань В

б)



в)

Рисунок 6.2 – Модель углепластика, армированного материалом жидкой фазы, с указанием зоны предварительного расслоения (а) и схема перемещений модели под действие граничных условий (б, в)

Расслоение имитируется следующими граничными условиями:

- грань А (рисунок 6.2, б) перемещается вверх на заданную величину (0,1 мм), что иллюстрирует «раскрытие трещины»;
- грань В (рисунок 6.2, б) неподвижна, использована заделка.

Раскрытие трещины для всех образцов происходит в зоне предварительного расслоения (рисунок 6.2, а).

В образце выделены две зоны (рисунок 6.3): 1 – в вершине трещины, 2 – в материале жидкой фазы, который располагается непосредственно за трещиной.

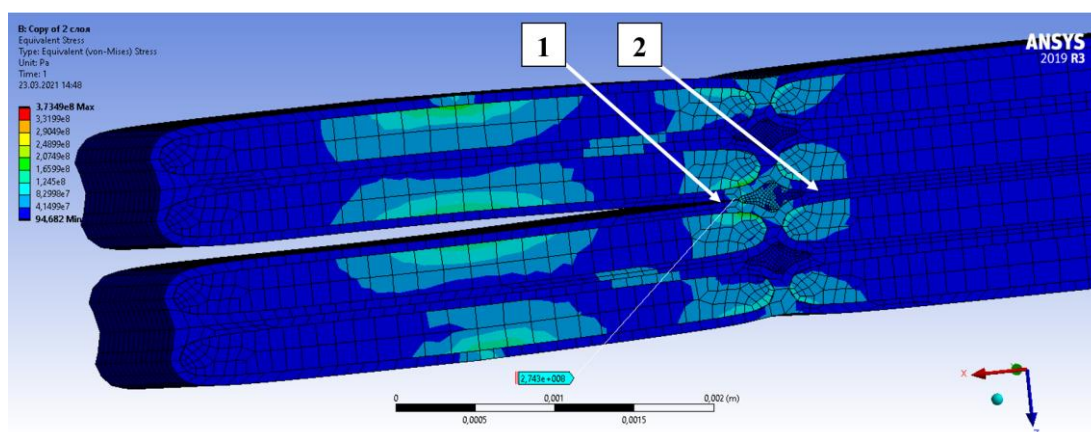


Рисунок 6.3 – Результаты расчета максимальных напряжений в вершине трещины (1) и за ее пределами (2)

Моделирование напряженно-деформированного состояния выполнялось в модуле Static Structural конечно-элементного пакета Ansys Mechanical версии 2019R3. Геометрическая модель была подготовлена во внешней CAD-системе SiemensNX версии 1855. При разработке конечно-элементной модели между всеми твердыми телами модели автоматически созданы контактные пары типа «Bonded» («склеенные») в количестве 57 контактных зон. В конечно-элементной модели использованы твердотельные объемные 8-узловые линейные элементы SOLID185 и плоские контактные элементы поверхность-поверхность CONTA174. Конечно-элементная сетка состоит из 128454 узлов и 85095 элементов.

Для повышения скорости и точности расчетов была проведена оптимизация сетки: на углеродном волокне сетка сгущается к боковым граням; на эпоксидной

матрице сетка равномерная; на материале жидкой фазы сетка равномерная, но существенно более густая, чем на эпоксидной матрице.

Для определения продольного модуля упругости углепластиков с двухфазной схемой армирования было использовано линейное правило смесей (6.1) при условии, что деформации в волокнах, в матрице и в материале жидкой фазы в целом одинаковые.

$$E_c = E_f V_f + E_e V_e + E_l V_l; \quad V_f + V_e + V_l = 1, \quad (6.1)$$

где E_c , E_f , E_e и E_l – модули упругости композита, углеродного волокна (см. таблицу 6.1), эпоксидной матрицы (4000 МПа) и материала жидкой фазы (см. таблицу 6.2) соответственно; V_e , V_l и V_f – объемная доля эпоксидной матрицы (принимается равной 0,317 ч.), материала жидкой фазы матрицы (принимается равной 0,015 ч) и волокна (принимается равной 0,668 ч.) соответственно.

В процессе моделирования напряженно-деформированного состояния композиционного материала заданной структуры (см. рисунок 6.1) установлено, что допустимый предел прочности для исследованного материала составляет 55 МПа. Это позволяет определить значения коэффициентов запаса прочности и сделать вывод о том, какова вероятность роста трещины или, наоборот, ее отсутствие. Полученные при моделировании данные приведены в таблицах 6.3 и 6.4 и на рисунках 6.4 и 6.5.

Результаты расчета напряженно-деформированного состояния показали, что значения напряжений (таблица 6.3) максимальны в вершине трещины и при модуле упругости силиконового эластомера 1 и 10 МПа они выше, чем в материале жидкой фазы (таблица 6.4). С увеличением модуля упругости материала жидкой фазы, значение коэффициента запаса прочности в зоне жидкой фазы снижается (рисунок 6.4).

Таким образом, у углепластиков, в составе которых силиконовый эластомер имеет модуль упругости 1 и 10 МПа (рисунок 6.6, а, б) наблюдается максимальное напряжение в зоне затупленной вершины трещины (таблица 6.3), наименьшие значения напряжений в зоне материала жидкой фазы (таблица 6.4) и наибольшие коэффициенты запаса прочности (рисунок 6.4).

Таблица 6.3 – Результаты расчетов максимальных напряжений в эпоксидной матрице углепластика с двухфазной схемой армирования

Максимальные напряжения, МПа	Модуль упругости материала жидкой фазы, МПа				
	1	10	20	50	100
В вершине трещины (№1, рисунок 6.3)	68	55	54	52	50
За трещиной (№2, рисунок 6.3)	62	51	44	29	18

Таблица 6.4 – Результаты расчетов максимальных напряжений в материале жидкой фазы

Модуль упругости материала жидкой фазы, МПа	1	10	20	50	100
Максимальные напряжения в материале жидкой фазы, МПа	1	9,7	55	57	65

У образцов, у которых силиконовый эластомер имеет модуль упругости 1 МПа, максимальные напряжения за трещиной незначительно превышают допустимый предел (таблица 6.3), что приведет к медленному росту трещины. У образцов, содержащих силиконовый эластомер с модулем упругости 10 МПа, максимальные напряжения за трещиной составляют 0,93 от допустимого предела, что является условием остановки трещины. Образцы углепластиков, содержащие силиконовый эластомер с модулями упругости 20, 50 и 100 МПа, характеризуются большими значениями упругих характеристик и, как следствие, в них имеет место медленное накопление повреждений из-за высоких значений напряжений (таблица 6.4), что в итоге приведет к умеренному росту трещины и разрушению эластомера (рисунок 6.6, в, г).

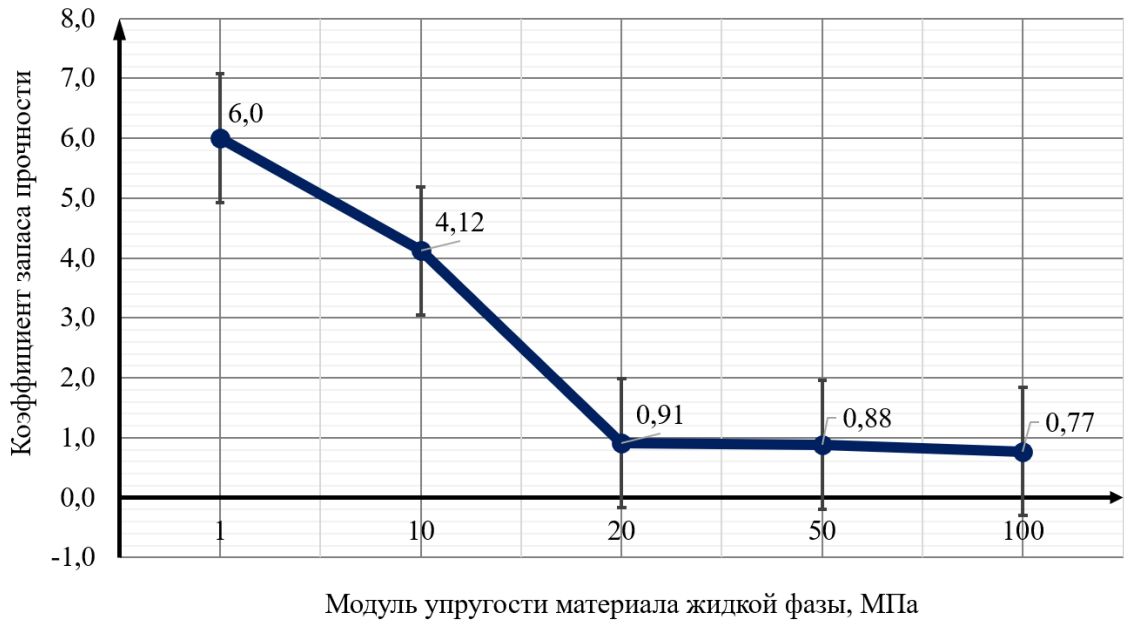


Рисунок 6.4 – Результаты моделирования значений коэффициентов запаса прочности в зоне материала жидкой фазы в зависимости от упругих характеристик эластомера

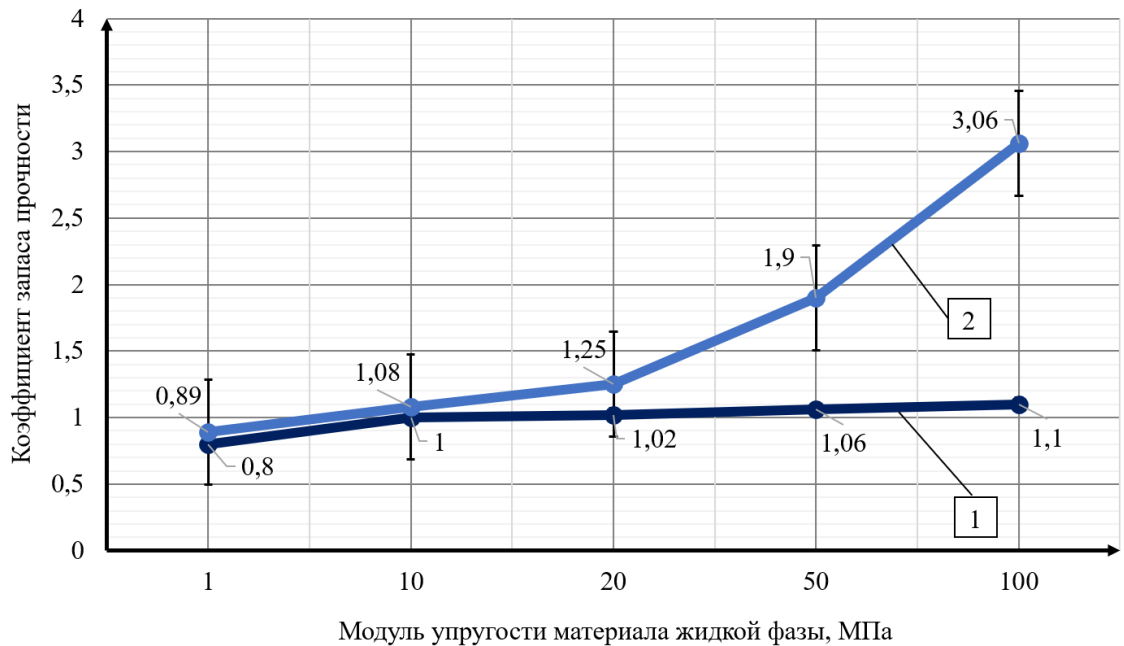
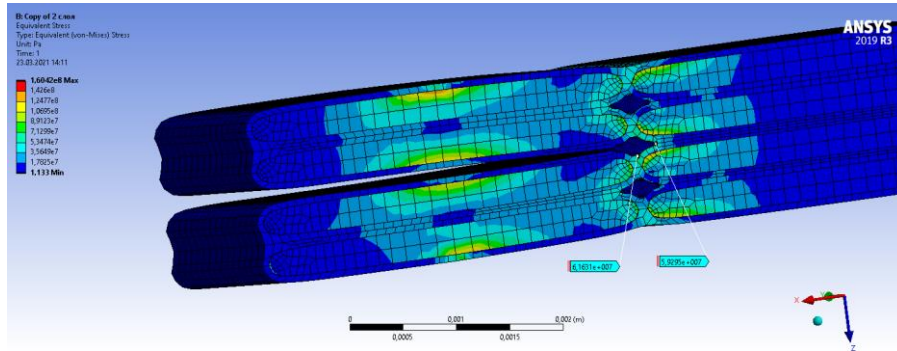
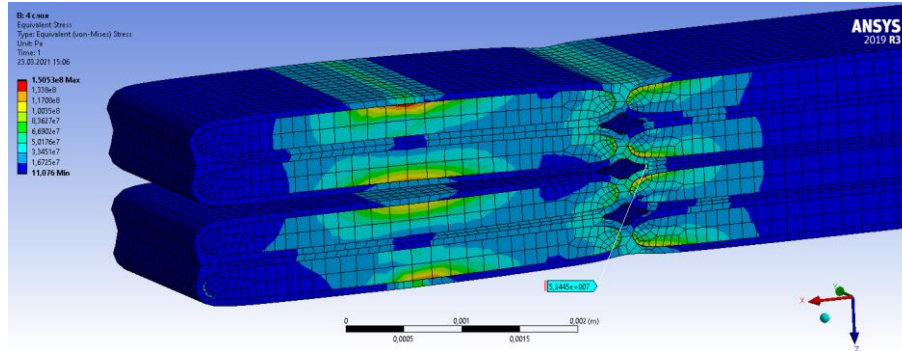


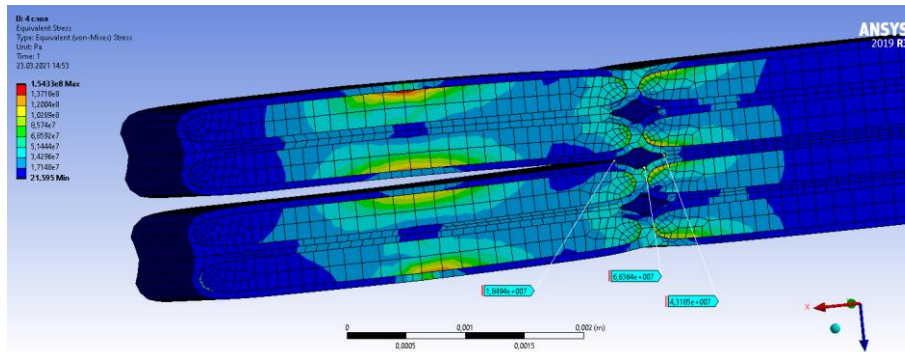
Рисунок 6.5 – Результаты расчета значений коэффициентов запаса прочности в вершине трещины (1) и за трещиной (2) в зависимости от упругих характеристик эластомера



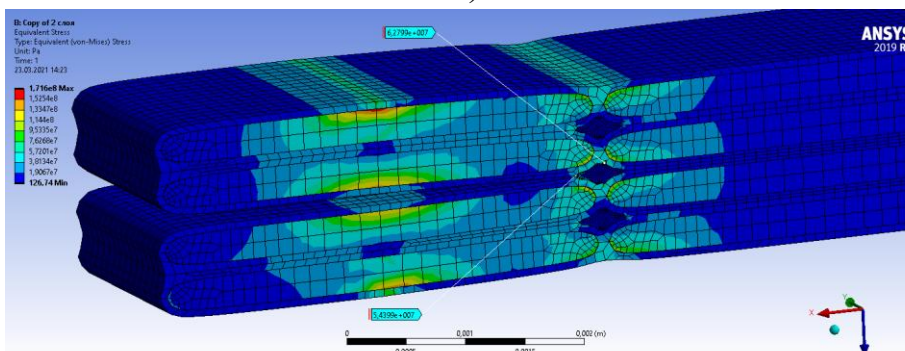
а)



б)



в)

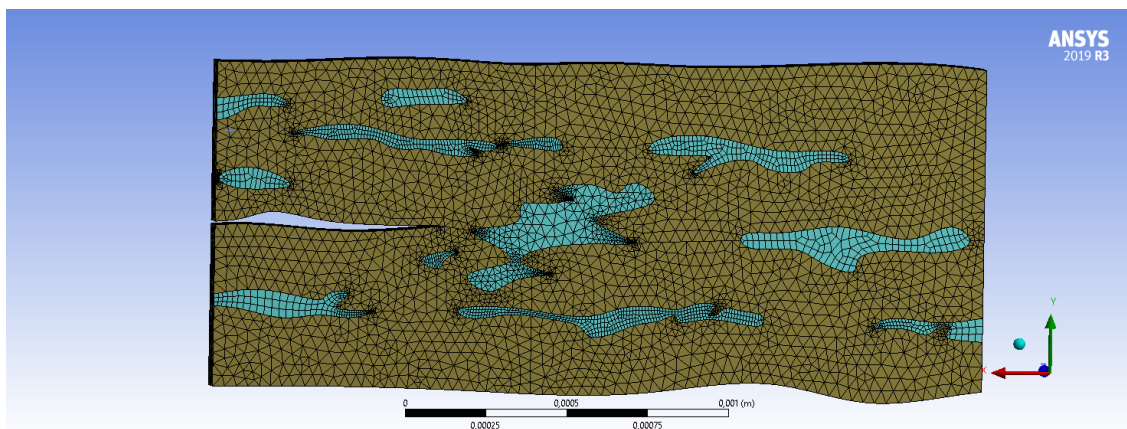


г)

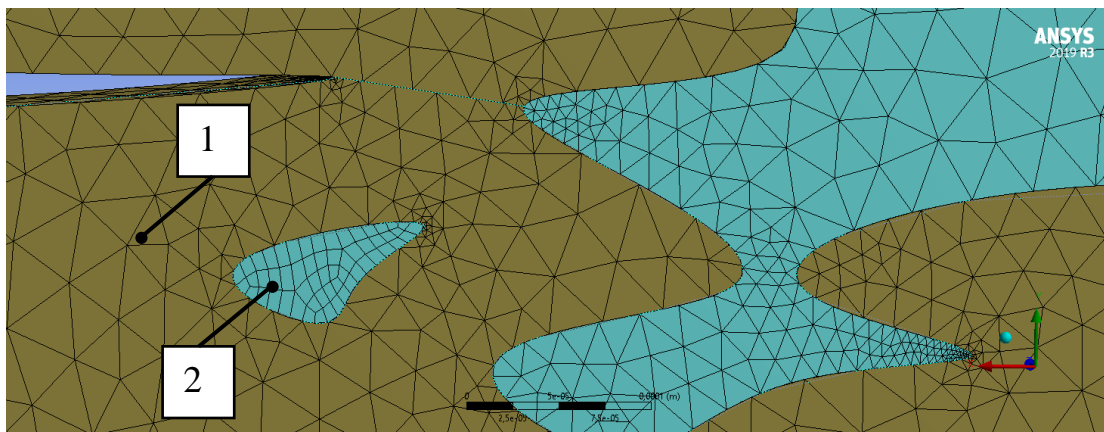
Рисунок 6.6 – Результаты расчета напряжений углепластика, в составе которого материал жидкой фазы имеет модуль упругости: 1 МПа (а), 10 МПа (б), 20 МПа (в) и 100 МПа (г)

6.2. Исследование влияния упругих характеристик материала жидкой фазы на напряженно-деформированное состояния углепластика

На основании результатов структурного анализа (см. рисунок 4.4) разработана расчетная модель углепластика с двухфазной схемой армирования [231, 237], приближенная к реальному ПКМ, в котором в качестве материала жидкой фазы использован силиконовый герметик рисунок 6.7.



а)



б)

Рисунок 6.7 – Конечно-элементная модель композиционного материала (а) и фрагмент модели с указанием размеров конечных элементов (б); 1 – углепластик, состоящий из углеродных лент и эпоксидной матрицы; 2 – материал жидкой фазы

В зависимости от сложности геометрии твердого тела конечно-элементная сетка построена из объемных 10-узловых тетраэдрических элементов SOLID187 или 20-узловых гексагональных элементов SOLID186. Контактные пары созданы с применением плоских контактных элементов поверхность-поверхность типа CONTA174. Сетка содержит 338371 узла и 184287 элемента.

Граничные условия показаны на рисунке 6.8, грань В заделана, грань А перемещается вверх. Данные граничные условия аналогичны тем, что показаны на рисунке 6.2 (б), позволяют оценить значения напряжений при возникновении трещины и ее последующем росте. На рис 6.9 стрелками указана точка А, в которой проводилась оценка напряженно-деформированного состояния. На этом же рисунке указана зона А, в которой трещина будет расти либо останавливаться в зависимости от значений максимальных напряжений в вершине трещины и предельных напряжений материала этой зоны. Плотность композиционного материала принята равной 1490 кг/м^3 .

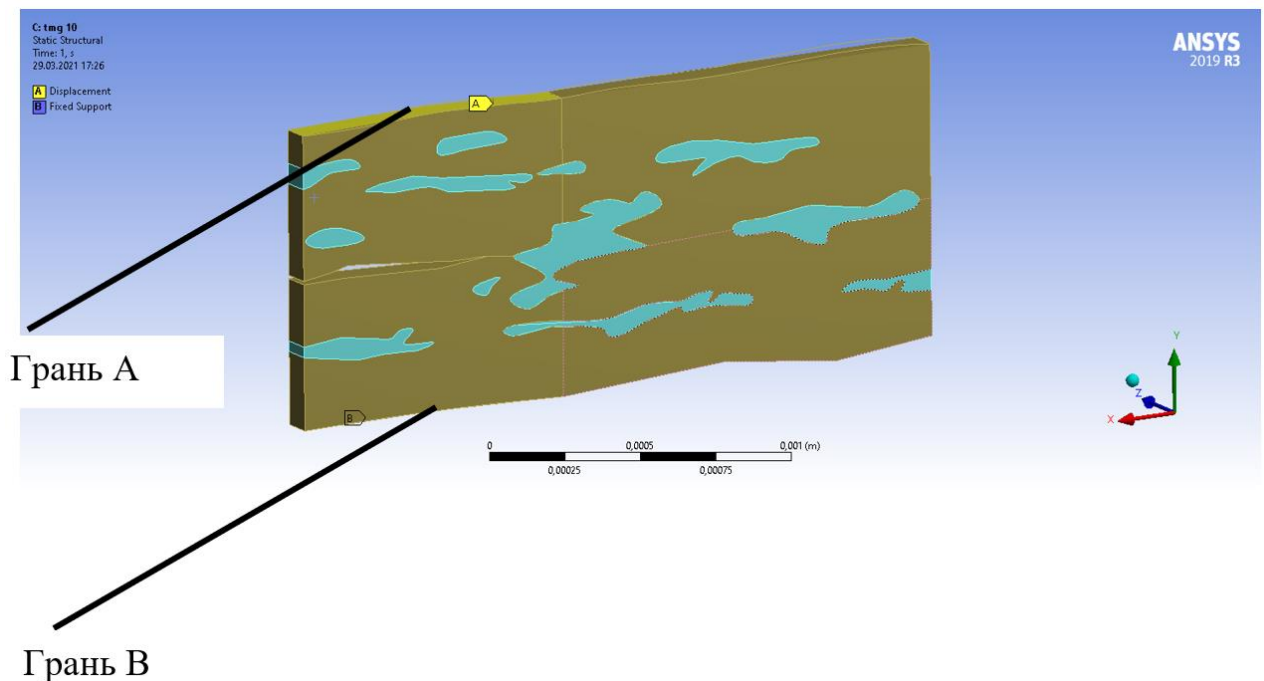


Рисунок 6.8 – Граничные условия моделирования

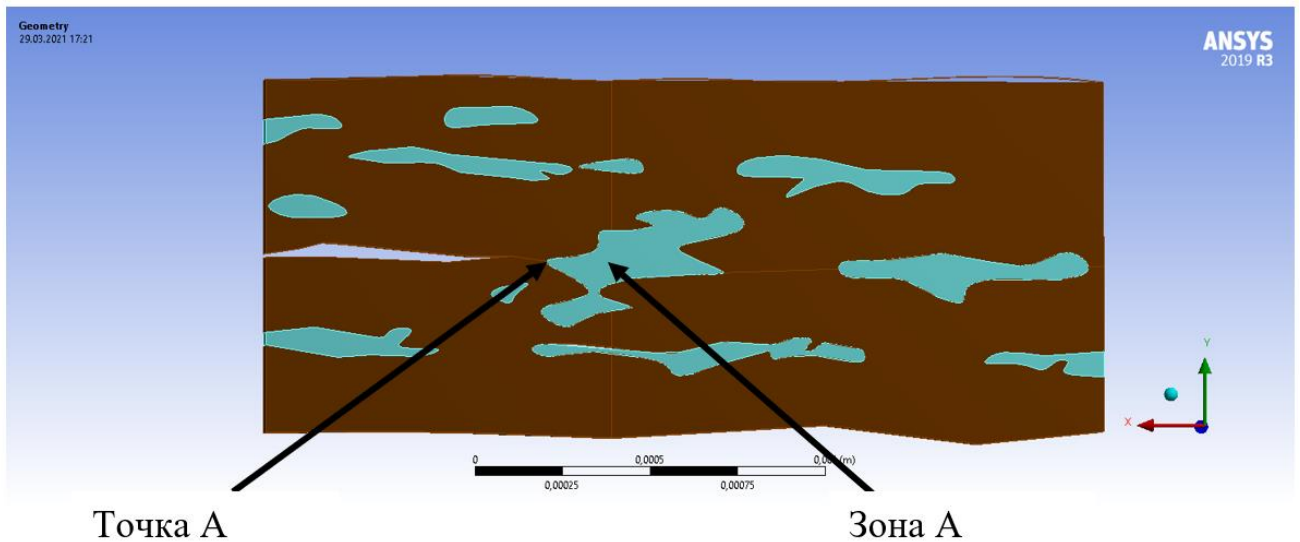


Рисунок 6.9 – Геометрическая модель углепластика с двухфазной схемой армирования

Рассмотрены четыре расчетных случая (таблица 6.5), отличающиеся составами композиционных материалов [231, 237].

Таблица 6.5 – Составы композиционных материалов, используемые в расчетах напряженно-деформированного состояния

Расчетный случай	Фазовый состав, м.ч			Модуль упругости материала жидкой фазы, МПа
	Волокно	Эпоксидная матрица	Жидкая фаза	
1	0,52	0,33	0,15	10
2		0,33	0,15	500
3		0,48	–	–
4	0,6	0,4	–	–

Образцы №1 и №2 (таблица 6.5) представляют собой углепластики с двухфазной схемой армирования, в которых материалом жидкой фазы являются силиконовые эластомеры, отличающиеся упругими и реологическими

характеристиками. Материал жидкой фазы образца №1 приближается к вязкой жидкости, а материал жидкой фазы образца №2 представляет собой эластомер.

Образец №3 (таблица 6.5) – это углепластик, отличающийся повышенным содержанием эпоксидной матрицы. В этом образце эпоксидная матрица занимает весь тот объем, который в образцах №1 и №2 суммарно занимали эпоксидное связующее и материал жидкой фазы.

Образец №4 (таблица 6.5) – представляет собой стандартный углепластик, который использован в качестве эталона и с которым осуществлялось сравнение.

В результате проведенных расчетов установлено, что максимальные перемещения для всех четырех рассмотренных расчетных случаев (см. таблицу 6.5) близки между собой и показаны на рисунке 6.10, тогда как максимальные значения напряжений существенно между собой различаются (рисунки 6.11 и 6.12). Для удобства анализа полученных результатов они приведены в таблице 6.6.

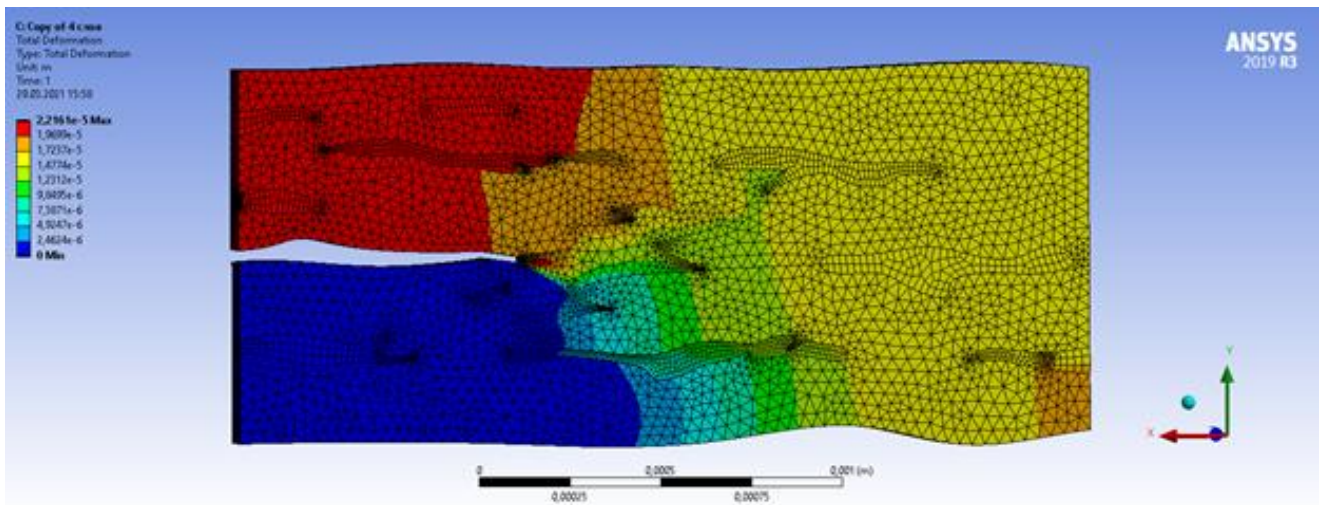
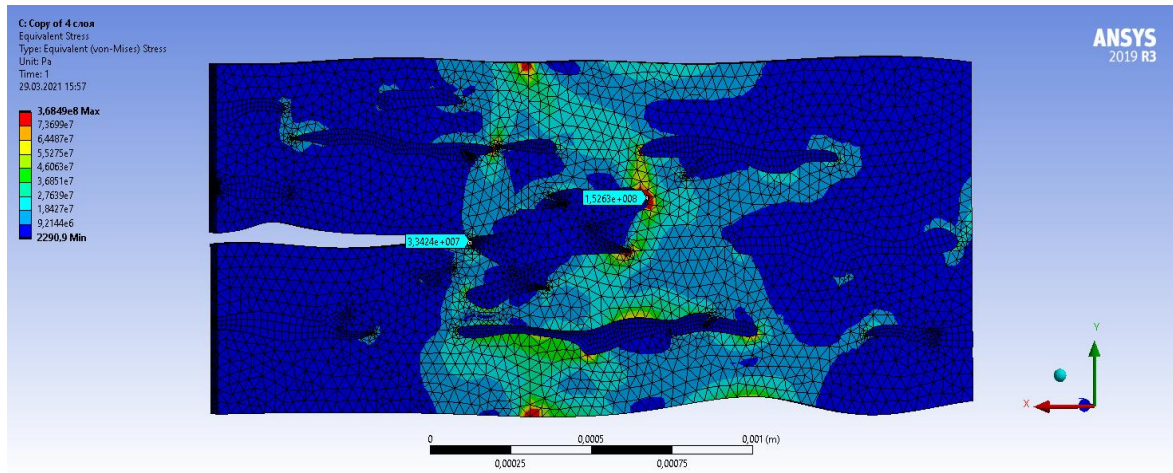


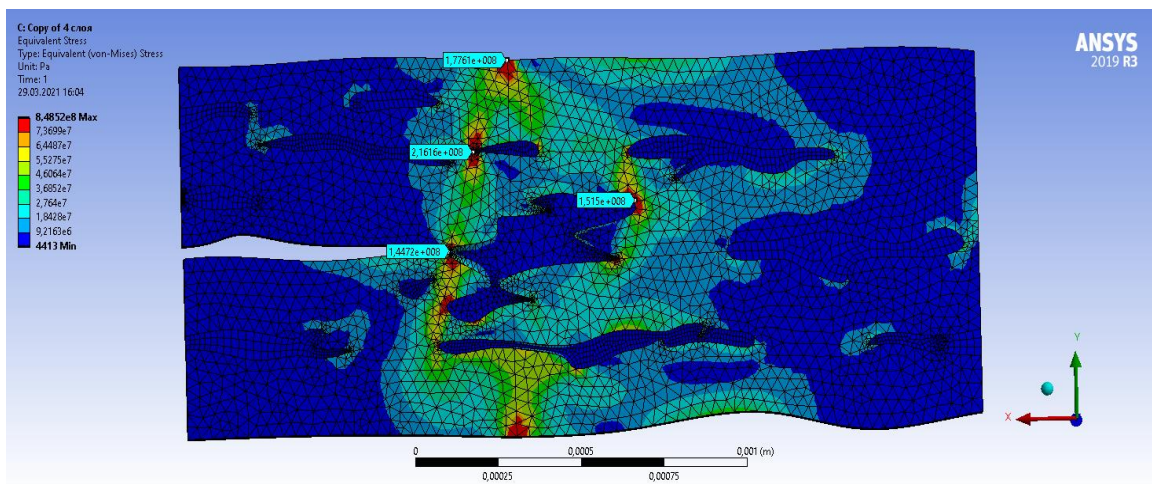
Рисунок 6.10 - Результаты расчета перемещений

На рисунках 6.11, 6.12 и в таблице 6.6 [231, 237] приведены результаты линейного статического расчета прочности и определены значения предельных напряжений без учета пластичности материала жидкой фазы. Использован стандартный подход, при котором, если предельное напряжение меньше предела прочности, то полагаем, что рост трещины останавливается. Если же расчетные

напряжения превышают предел прочности, то считаем, что трещина продолжает расти. Таким образом, только для образца №1 предельные напряжения не превышают допустимых ни в материале жидкой фазы матрицы, ни в композите.

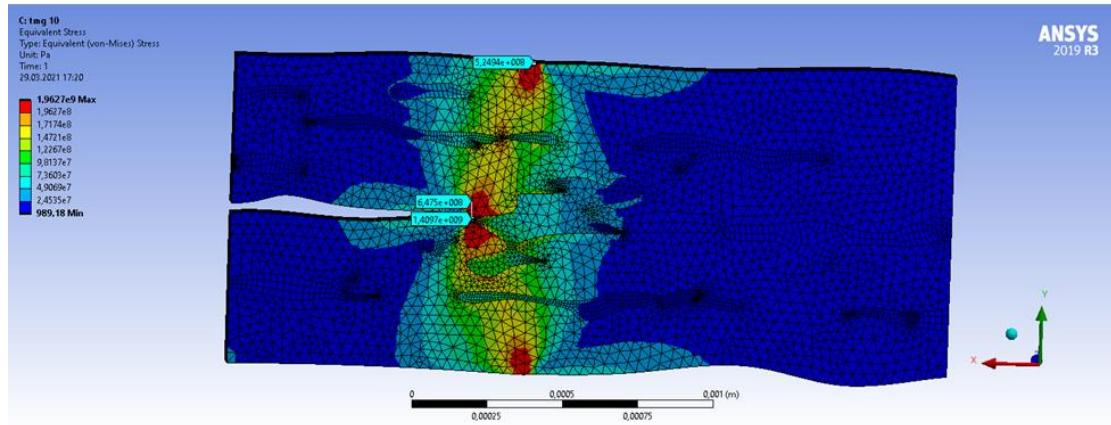


а)

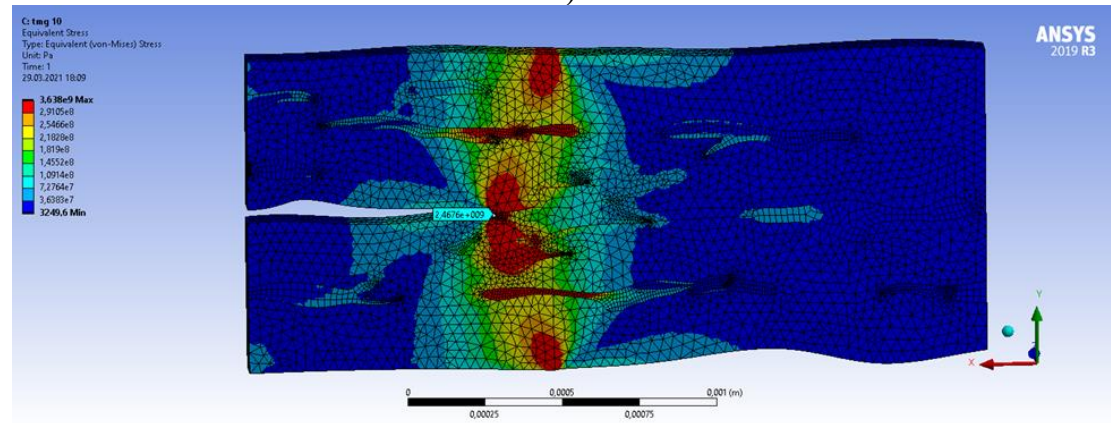


б)

Рисунок 6.11 – Результаты расчета максимальных напряжений в композиционных материалах (в соответствии с таблицей 6.5): № 1 (а) и № 2 (б)



а)



б)

Рисунок 6.12 – Результаты расчета максимальных напряжений в композиционном материале №3 (в соответствии с таблицей 6.5), в области, где находится эпоксидная матрица (а) и вокруг нее (б)

Таблица 6.6 – Результаты оценки напряженно-деформированного состояния

Расчетный случай по таблице 6.5	Предел прочности, МПа	Расчетное напряжение в вершине трещины, МПа	Запас прочности	Характер развития повреждения
1	40	33,4	1,2	Рост трещины приостановлен
2	50	144,7	0,35	Медленный рост трещины
3	55	1410	0,04	Быстрый рост трещины
4	2231	2468	0,91	Медленный рост трещины

В результате проведенных расчетов установлено, что наибольшим запасом прочности обладает углепластик, содержащий материал жидкой фазы с наименьшим модулем упругости. Существенно меньший запас прочности имеет углепластик, у которого в качестве жидкой фазы, использован материал с более высоким модулем упругости.

Снижение количества эпоксидной матрицы в 1,2 раза (состав №4) приводит к увеличению запаса прочности в 23 раза, в результате чего быстрый рост трещины сменяется медленным. Таким образом, состав №4, который использован в качестве эталона, имеет меньший запас прочности, чем состав №1, но превосходит составы №2 и №3.

6.3. Многокритериальная оптимизация материала жидкой фазы с использованием метода идеальной точки

Определение оптимального материала жидкой фазы осуществлялось на основании решения задач многокритериальной оптимизации двумя методами: идеальной точки и равномерной оптимизации.

При обосновании выбора оптимального материала жидкой фазы с помощью метода идеальной точки в качестве критериев оптимальности принимаемого решения использованы:

- величина потерь прочности при растяжении при температуре -30°C ($\Delta\sigma^{-30}$);
- величина потерь прочности при растяжении при температуре -50°C ($\Delta\sigma^{-50}$);
- величина потерь ударной прочности при температуре -30°C (Δa_n^{-30});
- величина потерь ударной прочности при температуре -50°C (Δa_n^{-50});
- величина дополнительных затрат на закупку материалов ПКМ, ($Z_{\text{доп}}$) (см. п. 7.5).

В качестве численных значений используемых критериев приняты результаты испытаний образцов с минимальным содержанием материала жидкой фазы (см. таблицы 5.1 и 5.5).

Алгоритм расчета показан на рисунке 6.13.

Выбранные критерии имеют разную размерность и поэтому для решения задачи оптимизации они были представлены безразмерными величинами. Преобразование используемых критериев в безразмерную величину для решения задачи оптимизации методом идеальной точки осуществлялось с помощью выражения (6.2):

$$f_i^j(x) = \frac{f_i^{min} - f_i(x)}{f_i^{min} - f_i^{max}}, \quad i = \overline{1, n} \quad (6.2)$$

где $f_i^{max} = \max_{x \in D} f_i(x)$, $f_i^{min} = \min_{x \in D} f_i(x)$, $f_i^{min} \neq f_i^{max}$, D – область допустимых решений модели для j -го состава ПКМ, n – количество используемых критериев.

Функция $f_i^{min} - f_i(x)$ – является метрикой расстояния до идеальной точки. Расстояние до идеальной точки (R) для j -го состава ПКМ описывается выражением:

$$R = \sqrt{\sum_{i=1}^n f_i^j(x)^2} \rightarrow \min, \quad x \in D \quad (6.3)$$

Преобразуем уравнение (6.3) в соответствии с условием решаемой задачи и выбранными критериями:

$$R = \sqrt{f^j(\Delta\sigma^{-30})^2 + f^j(\Delta\sigma^{-50})^2 + f^j(\Delta a_n^{-30})^2 + f^j(\Delta a_n^{-50})^2 + f^j(Z_{доп})^2} \rightarrow \min. \quad (6.4)$$

Задача определения оптимального материала жидкой фазы решалась как задача определения минимального значения до идеальной точки при условии равной значимости всех критериев. Полученные результаты приведены в таблице 6.7.

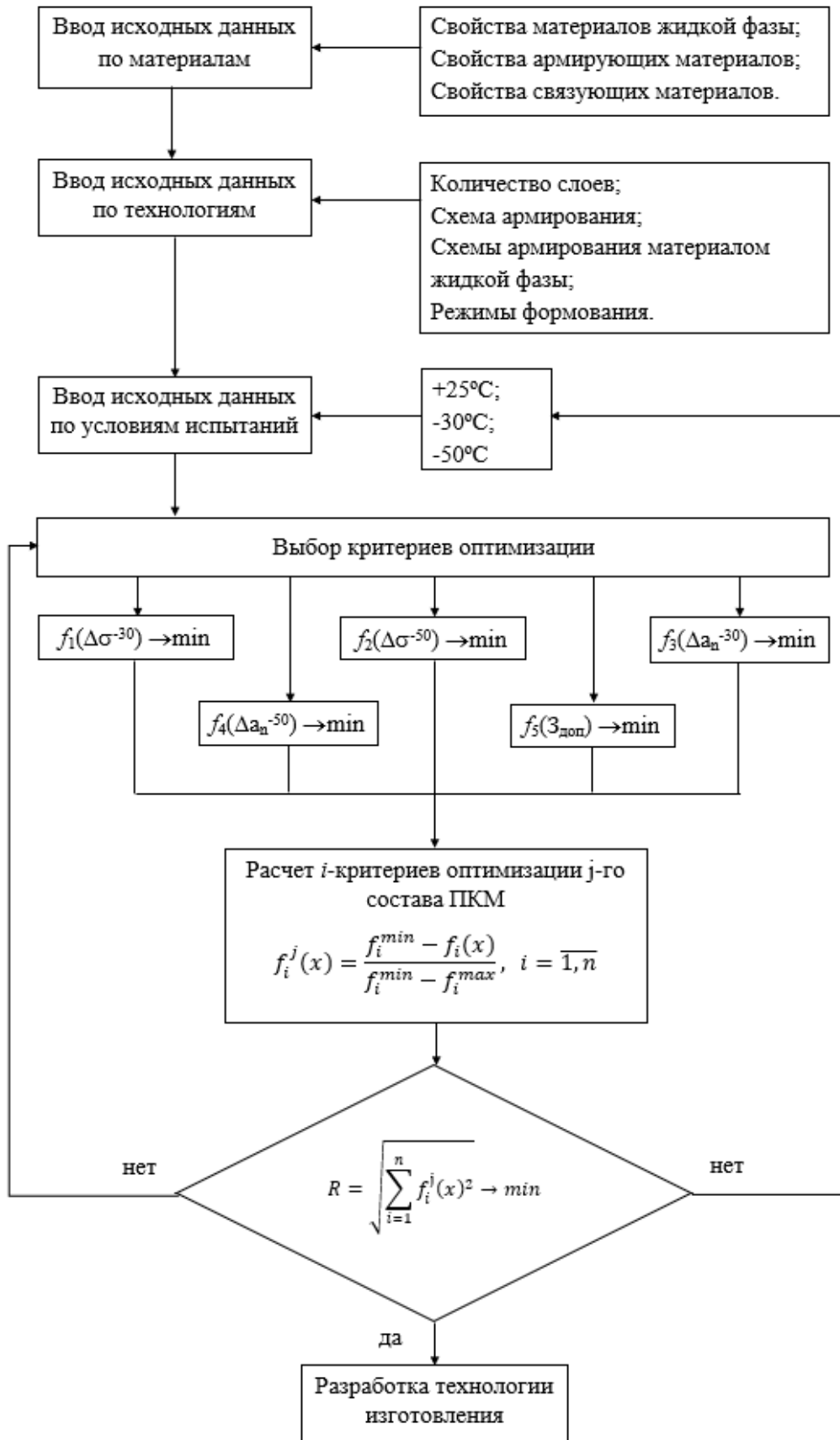


Рисунок 6.13 – Алгоритм расчета оптимального материала жидкой фазы методом идеальной точки

Таблица 6.7 – Экспериментальные данные и результаты оптимизации методом идеальной точки

Показатели	Без материала жидкой фазы	Материал жидкой фазы		
		Диметакрилат триэтиленгликоля	Силиконовый герметик	Воск
$\Delta\sigma^{-30}$, МПа	440	490	300	540
$\Delta\sigma^{-50}$, МПа	530	590	220	545
Δa_n^{-30} , кДж/м ²	16	30	17	2
Δa_n^{-50} , кДж/м ²	-14*	-10*	17	29
$Z_{доп}$, руб	0	2300	180	90
R	1,1	1,9	0,9	1,7

* знак «-» означает увеличение показателя.

В результате проведенных расчетов установлено, что оптимальным материалом жидкой фазы для выбранных критериев, является силиконовый герметик, для которого $R=0,9$.

6.4. Многокритериальная оптимизация материала жидкой фазы с использованием метода равномерной оптимизации

При значительном количестве показателей, характеризующих свойства ПКМ, среди которых невозможно выбрать один в качестве критерия оптимальности, прибегают к выбору обобщенного критерия, который определяют, как свертку частных критериев исследуемых свойств. Метод свертывания критериев заключается в преобразовании частных критериев в нормализованном виде в один суперкритерий. При аддитивной свертке суперкритерий обычно строится как взвешенная сумма частных критериев. Частным случаем аддитивной свертки является метод равномерной оптимизации, при котором весовые

коэффициенты принимаются равными друг другу. Задача определения оптимального материала жидкой фазы методом равномерной оптимизации сформулирована как задача максимизации показателей механических свойств ПКМ. Алгоритм расчета показан на рисунке 6.14.

В качестве критериев оптимизации использованы:

- среднее значение прочности при растяжении при температуре $+25^{\circ}\text{C}$ (σ_{+25});
- среднее значение прочности при растяжении при температуре -30°C (σ_{-30});
- среднее значение прочности при растяжении при температуре -50°C (σ_{-50});
- среднее значение ударной прочности при температуре $+25^{\circ}\text{C}$ (a_{+25});
- среднее значение ударной прочности при температуре -30°C (a_{-30});
- среднее значение ударной прочности при температуре -50°C (a_{-50});
- модуль упругости при изгибе (E);
- температура стеклования (T_g).

Таким образом, в отличие от оптимизации методом идеальной точки, такой подход позволяет учесть не только прочностные, но и упругие характеристики созданных ПКМ, а также их теплостойкость.

В качестве численных значений используемых критериев прочности при растяжении и ударной прочности, использованы результаты испытаний образцов с минимальным содержанием материала жидкой фазы (см. таблицы 5.1 и 5.5).

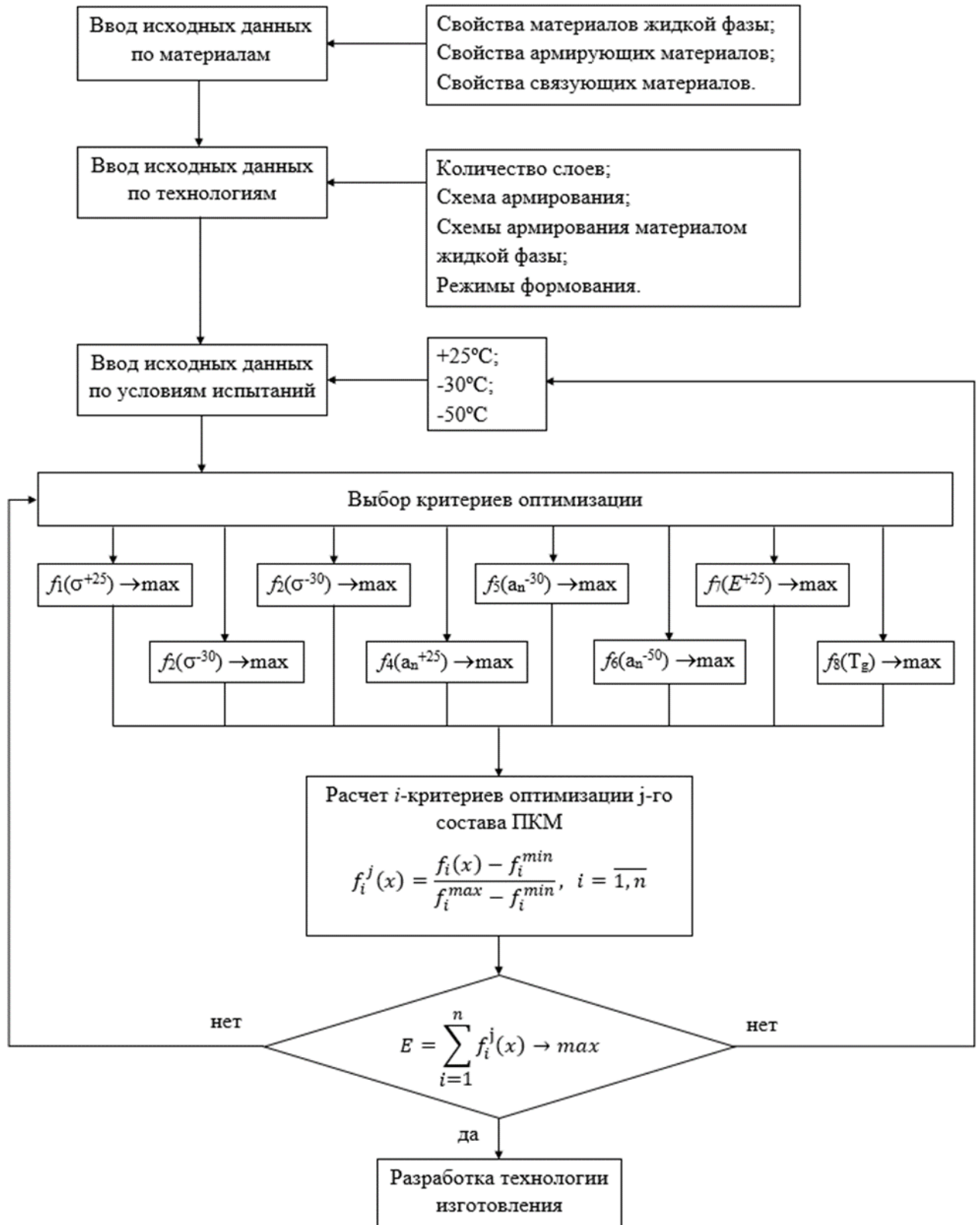


Рисунок 6.14 – Алгоритм расчета оптимального материала жидкой фазы методом равномерной оптимизации

Преобразование критериев в безразмерные величины осуществлялось по формуле:

$$f_i^j(x) = \frac{f_i(x) - f_i^{min}}{f_i^{max} - f_i^{min}}, \quad i = \overline{1, n} \quad (6.5)$$

Оптимальным будет являться состав ПКМ, удовлетворяющий следующему условию:

$$E = \sum_{i=1}^n f_i^j(x) \rightarrow \max, \quad x \in D. \quad (6.6)$$

Преобразуем уравнение (6.6) в соответствии с условием решаемой задачи и выбранными критериями:

$$E = f^j(\sigma_{+25}) + f^j(\sigma_{-30}) + f^j(\sigma_{-50}) + f^j(a_{+25}) + f^j(a_{-30}) + f^j(a_{-50}) + f^j(E) + f^j(Tg) \rightarrow \max \quad (6.7)$$

Таблица 6.8 – Экспериментальные данные и результаты оптимизации методом равномерной оптимизации

Показатели	Без материала жидкой фазы	Материал жидкой фазы		
		Диметакрилат триэтиленгликоля	Силиконовый герметик	Воск
σ_{+25} , МПа	1800	1960	1510	710
σ_{-30} , МПа	1360	1470	1210	170
σ_{-50} , МПа	1270	1370	1290	165
a_{+25} , кДж/м ²	96	150	117	105
a_{-30} , кДж/м ²	80	120	100	103
a_{-50} , кДж/м ²	110	160	100	76
E, МПа	36512	25250	36040	33950
Tg, °C	71	71	72	68
Σ	4,86	6,75	5,51	1,52

В результате проведенных расчетов установлено, что оптимальным материалом жидкой фазы для выбранных критериев является диметакрилат триэтиленгликоля, для которого $\Sigma=6,75$.

Таким образом, результаты оптимизации, полученные двумя разными методами, отличаются между собой.

6.5. Выводы по 6 главе

1. Разработана конечно-элементная модель волокнистого композита, содержащего материал жидкой фазы, проведены ее расчеты и установлено, что наибольшим запасом прочности обладают углепластики, в которых в качестве материала жидкой фазы использован эластомер с наименьшим модулем упругости, т.к. в таком ПКМ предельные значения напряжений не превышают допустимых. Установлено, что запас прочности углепластиков без материала жидкой фазы в 30 и 8,75 раз ниже, чем в углепластиках, содержащих в качестве материалов жидкой фазы эластомер с модулем упругости 10 и 500 МПа соответственно. Расчетное напряжение в вершине трещины в 42 и 10 раз выше, что определяет быстрый рост трещины.

2. На основании результатов оптимизации установлено, что если использовать метод равномерной оптимизации, то оптимальным материалом жидкой фазы является диметакрилат триэтиленгликоля, а если применить метод идеальной точки, то – силиконовый герметик.

ГЛАВА 7. ОЦЕНКА ДЛИТЕЛЬНОЙ ПРОЧНОСТИ ПКМ С ДВУХФАЗНОЙ СХЕМОЙ АРМИРОВАНИЯ

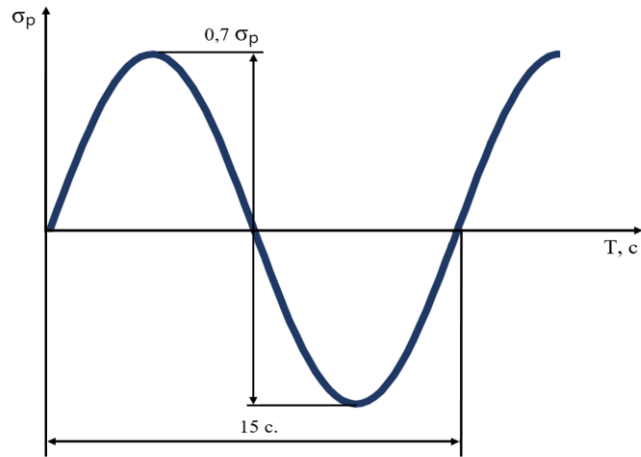
7.1. Оценка длительной прочности углепластика с двухфазной схемой армирования при растяжении

Оценку длительной прочности ПКМ с двухфазной схемой армирования при растяжении осуществляли на образцах углепластиков, изготовленных из 6 слоев углеродной ткани саржевого плетения GG 200T A-38-3K-200 tex, пропитанной эпоксидным связующим марки EPR 320 с отвердителем марки EPH 943. Материалы жидкой фазы (диметакрилат триэтиленгликоля, силиконовый герметик, синтетический воск) наносились между 3 и 4 слоями в количестве до 5 мас. ч. вдоль образцов. Отверждение осуществлялось при температуре $80\pm 2^\circ\text{C}$.

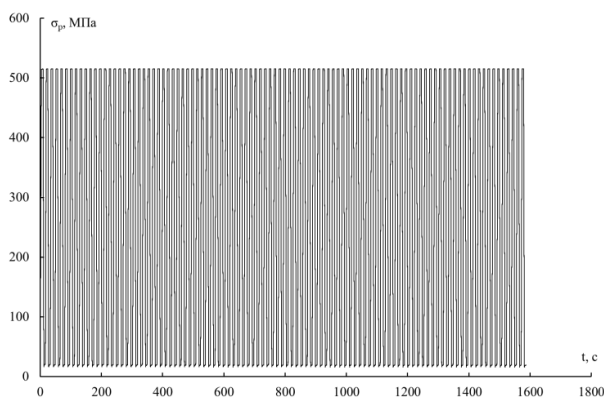
Испытания на длительную прочность осуществлялись путем циклически изменяющегося усилия растяжения, равного 70% от абсолютного разрывного усилия (рисунок 7.1). Испытания проводили методом блочного циклического нагружения с помощью испытательной машины Zwick Z 100 со скоростью нагружения: 10 мм/мин, количество циклов нагружения блоков составило: 100, 500, 1000.

После циклического нагружения, образцы нагружались до их полного разрушения. Полученные результаты приведены в таблице 7.1 [91, 108, 110].

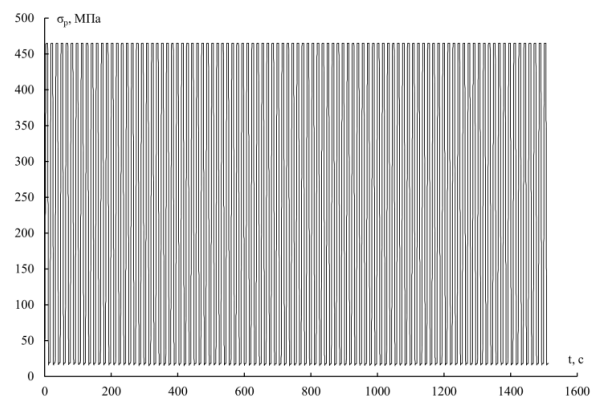
В результате проведенных испытаний установлено, что диметакрилат триэтиленгликоля и силиконовый герметик, использованные в качестве материала жидкой фазы, позволяют повысить прочность при циклическом нагружении.



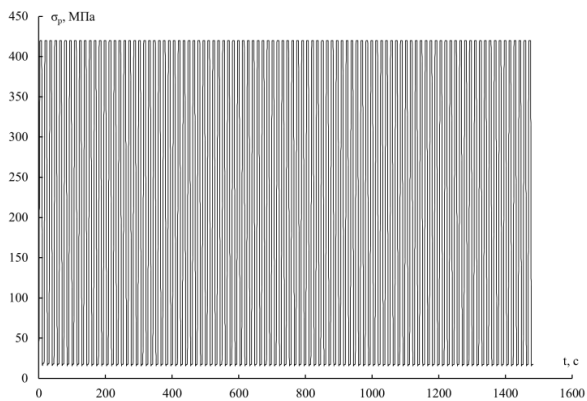
а)



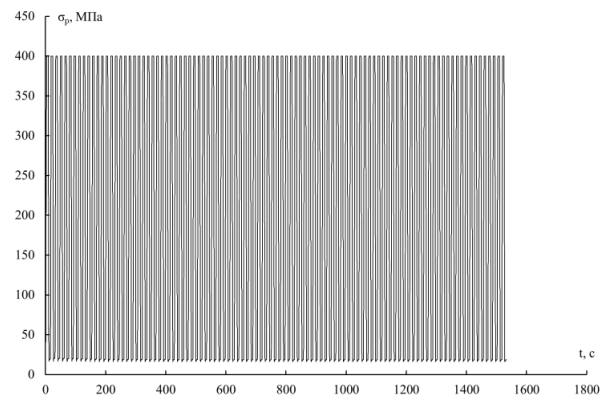
б)



в)



г)



д)

Рисунок 7.1 – Схема нагружения (а); диаграммы нагружения образцов без материала жидкой фазы (б); с материалами жидкой фазы: диметакрилат триэтиленгликоля (в); силиконовый герметик (г); синтетический воск (д)

Таблица 7.1 – Предел прочности углепластиков с двухфазной схемой армирования после циклического нагружения

Материал жидкой фазы	Предел прочности при растяжении, МПа, после циклического нагружения						
	0 циклов	$\Delta\sigma_p^{100}$	100 циклов	$\Delta\sigma_p^{500}$	500 циклов	$\Delta\sigma_p^{1000}$	1000 циклов
Без материала жидкой фазы	574	10	564	30	544	61	513
Диметакрилат триэтиленгликоля	579	-51*	630	-51*	630	9	570
Силиконовый герметик	526	-80*	606	-78*	604	-72*	598
Синтетический воск	504	97	407	239	265	-	-
$\Delta\sigma_p^{100} = \sigma_p^0 - \sigma_p^{100},$ $\Delta\sigma_p^{500} = \sigma_p^0 - \sigma_p^{500},$ $\Delta\sigma_p^{1000} = \sigma_p^0 - \sigma_p^{1000}.$							

* знак «-» означает увеличение показателя

При увеличении количества циклов нагружения разница в прочности $\Delta\sigma$ между углепластиком, изготовленным без использования материала жидкой фазы и с применением диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового герметика увеличивается и составляет при 100 циклах нагружения 10% и 7% соответственно. При 500 циклах нагружения увеличение прочности по сравнению с материалом без жидкой фазы составило 13% и 10%, а при 1000 циклах нагружения прочность увеличилась на 10% и 14% для образцов с диметакрилатом триэтиленгликоля и силиконовым герметиком соответственно [100, 102, 108].

Если в качестве материала жидкой фазы используется синтетический воск, то прочность, наоборот, снижается на 27% при 100 циклах нагружения и на 51% после

500 циклов нагружения. При нагружении в 1000 циклов образцы с воском разрушились в процессе испытаний [108].

Полагаем, что величина остаточной прочности в существенной степени определяется накопленными необратимыми повреждениями, и поэтому разница между пределом прочности образцов до и после циклического нагружения в настоящей работе принята за качественную характеристику релаксации напряжений. Установлено, что наилучшими релаксационными характеристиками обладают углепластики, в которых в качестве материала жидкой фазы использован силиконовый герметик: величина их остаточной прочности после максимального количества циклов нагружения на 72 МПа (или на ~12%) выше прочности до циклического нагружения. Использование в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля также позволяет повысить значение остаточной прочности после 100 и 500 циклов нагружения на 51 МПа (или на ~8%) [102, 108].

Наихудшие результаты циклических испытаний наблюдаются у образцов углепластиков, в которых в качестве материала жидкой фазы использован синтетический воск: потеря прочности после 100 и 500 циклов нагружения составила 97 МПа (или ~19%) и 239 МПа (или ~47%) соответственно по сравнению с прочностью до нагружения [108].

Величина остаточных напряжений была определена консольным методом для всех использованных составов эпоксидных связующих, в которые вводилось 5 мас. ч. каждого из используемых материалов жидкой фазы. Для ускорения процесса отверждения использовали ИК-установку Trommelberg IR3C Standard.

Установлено, что значения остаточных напряжений для всех исследованных составов очень близки между собой и составляют 2,4-2,7 МПа. Наибольшие значения остаточных напряжений получены для состава ЭД-20+ПЭПА, которые составили 2,6-2,7 МПа. Наименьшие (2,3-2,4 МПа) – для связующего Epolam 2017. Введение в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля приводит к снижению величины остаточных напряжений до 2,0-2,2 МПа, а силиконового герметика до 1,9-2,4 МПа [91]. Для состава ЭД-20+ПЭПА введение диметакрилата триэтиленгликоля привело к снижению величины остаточных

напряжений на 15,4%, а для связующего Epolam 2017 они уменьшились на 16,7%. Для состава ЭД-20+ПЭПА введение силиконового герметика привело к снижению величины остаточных напряжений на 19,2%, а для связующего Epolam 2017 они уменьшились на 23%.

Однако, если процесс отверждения этих же образцов материалов проводили в обычном сушильном термошкафу при температуре +80°C, то величина остаточных напряжений увеличивалась практически в два раза и составила 3,4-4,1 МПа. Введение в эпоксидный состав диметакрилата триэтиленгликоля или силиконового герметика также привело к снижению величины остаточных напряжений на 10-17%.

Таким образом, снижение величины остаточных напряжений, вероятно, привело к повышению прочности углепластиков при циклических нагрузках, в которых в качестве материалов жидкой фазы использованы диметакрилат триэтиленгликоля и силиконовый герметик.

7.2. Моделирование напряженно-деформированного состояния ПКМ при изгибе в условиях действия динамических нагрузок

Моделирование динамических нагрузок проводили в программе ANSYS, Transient Structural на образцах углепластиков, идентичных тем, которые ранее применяли при оценке изгибной жесткости углепластиков, но изготовленных из однонаправленной ленты (рисунки 7.2 и 7.3). Усилие нагружения составило 51,4 Н с частотой 5 Гц [109].

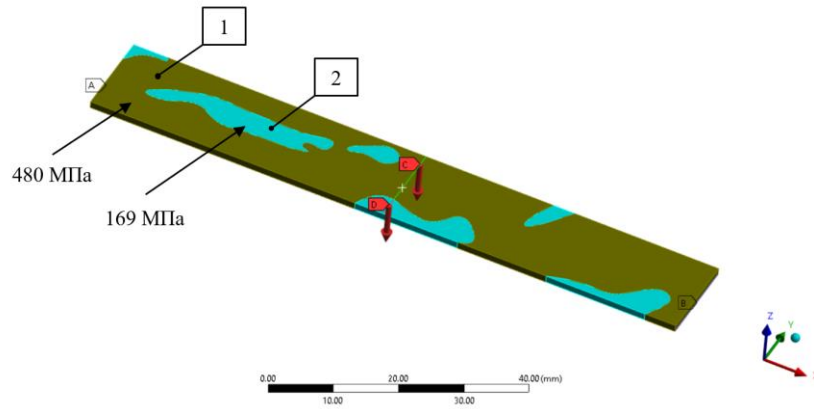


Рисунок 7.2 – Модель углепластика с двухфазной схемой армирования: 1 – углепластик, 2 – материал жидкой фазы – силиконовый эластомер

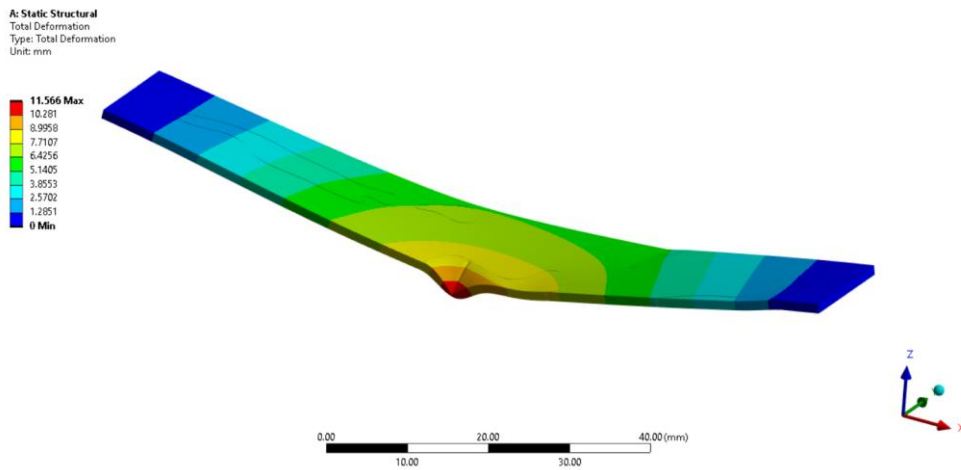


Рисунок 7.3 – Результаты расчета напряжений в углепластике с двухфазной схемой армирования

В результате проведенных расчетов установлено, что нагрузка в материале жидкой фазы почти в 3 раза ниже, чем в углепластике без материала жидкой фазы (рисунок 7.2).

Таблица 7.2 – Значения перемещений под действием циклически прикладываемой изгибающей нагрузки

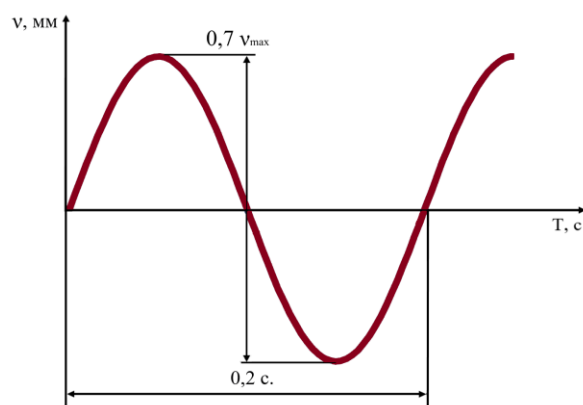
Материалы	Перемещения, мм
Углепластик	2,5
Углепластик с материалом жидкой фазы	3,2

Повышение перемещений (в 1,3 раза) под действием циклически прикладываемой нагрузки в образце углепластика с материалом жидкой фазы, вероятно, связано с большей релаксацией напряжений. Таким образом, снижение жесткости в некотором допустимом диапазоне, выраженном в увеличении перемещения под действием нагрузки, позволяет увеличить длительную прочность ПКМ в условиях действия динамических нагрузок.

7.3. Оценка длительной прочности углепластика с двухфазной схемой армирования при изгибе

Оценка длительной прочности ПКМ с двухфазной схемой армирования при изгибе осуществлялась на образцах углепластиков, изготовленных по препреговой технологии из 4-х слоев углеродной ленты FibArmTape-230/300, пропитанных эпоксидным связующим на основе смолы Elan-Tech EC57 и отвердителя W61. Материалы жидкой фазы (диметакрилат триэтиленгликоля, силиконовый герметик, синтетический воск) наносились между 2 и 3 слоями в количестве до 5 мас. ч., перпендикулярно направлению действия нагрузки. Отверждение образцов осуществлялось под воздействием инфракрасного излучения с применением установки Trommelberg IR3C Standard, обеспечивающей нагрев до температуры $+80\pm 2^\circ\text{C}$. Габаритный размер образцов составил 1,3x15x100мм.

Испытания осуществлялись путем приложения к образцам циклически изменяющегося усилия изгиба (рисунок 7.4, б). Амплитуда циклического нагружения принималась равной 70% от величины максимального прогиба (рисунок 7.4, а). Частота нагружения составила 5 Гц, количество циклов – 10^5 , расстояние между опорами – 80 мм.



а)



б)

Рисунок 7.4 – Схема циклического нагружения образцов при изгибе (а); фото образцов в процессе испытаний (б)

В результате проведения испытаний установлено, что величина прогиба, при циклическом нагружении, для образцов без материала жидкой фазы составила $\sim 11,5$ мм, для образцов с диметакрилатом триэтиленгликоля ~ 13 мм, с силиконовым герметиком ~ 10 мм и с синтетическим воском ~ 8 мм.

Циклическое нагружение осуществлялось с помощью специально разработанной и изготовленной испытательной установки (Патент на изобретение РФ № 2788917, С1, МПК G01N 3/00, заявл. 18.04.2022, опубл. 25.01.2023) [17]. Максимальное количество циклов нагружения составило 10^5 . Образцы в процессе этих испытаний не разрушались, однако циклические испытания были остановлены, т.к. они требовали больших временных затрат. После завершения циклических испытаний эти же образцы были испытаны на трехточечный изгиб до разрушения (испытательная машина УТС 110М-50, скорость нагружения 10 мм/мин, расстояние между опорами составило 80 мм).

В результате проведенных испытаний были получены значения предела прочности образцов при изгибе до и после циклического нагружения (таблица 7.3) [91, 109].

Установлено, что наибольшей прочностью при трехточечном изгибе обладают образцы, в которых в качестве материала жидкой фазы использован диметакрилат триэтиленгликоля: прочность при изгибе до и после циклического

нагружения выше, чем прочность углепластиков без материала жидкой фазы на 250 МПа или ~19% и 580 МПа или ~44% соответственно. При этом после циклического нагружения потеря прочности составила 10 МПа или 0,75% [100, 102, 109].

Таблица 7.3 – Предел прочности углепластиков с двухфазной схемой армирования после циклического изгибающего нагружения

Материал жидкой фазы	Предел прочности при изгибе, МПа, после циклического нагружения		
	0 циклов	$\Delta\sigma_{и}^{10^5}$	10^5 циклов
Без материала жидкой фазы	1080	340	740
Диметакрилат триэтиленгликоля	1330	10	1320
Силиконовый герметик	955	5	950
Синтетический воск	620	490	130
$\Delta\sigma_{и}^{10^5} = \sigma_{и}^0 - \sigma_{и}^{10^5}$			

Использование в качестве материала жидкой фазы силиконового герметика, наоборот, приводит к снижению прочности при изгибе на 125 МПа (или на ~12%) по сравнению с углепластиками без материала жидкой фазы. Однако остаточная прочность таких материалов на 210 МПа (или ~22%) выше, чем у углепластиков без материала жидкой фазы. Потеря прочности после циклического нагружения у данного типа образцов составила 5 МПа или ~0,5%, в то время как у углепластиков без материала жидкой фазы 340 МПа или ~31% [100, 102, 109].

Использование в качестве материала жидкой фазы синтетического воска приводит к существенному снижению прочности при изгибе как до, так и после циклического нагружения: на 460 МПа или ~43% и 610 МПа или ~82% соответственно ниже, чем у углепластиков без материала жидкой фазы. У данного типа образцов потеря прочности после циклического нагружения составила 490 МПа или ~79% [109].

7.4. Исследование влияния материала жидкой фазы на обрабатываемость ПКМ лезвийным инструментом

Одним из наиболее распространенных методов обработки композитных деталей после формования является механическая обработка [29-32, 221-224]. Проведенные испытания [29, 30] показали существенное влияние режимов и качества механической обработки композитов на их прочность в условиях циклического нагружения при комнатной температуре и после выдержки при -50°C . Поэтому оценка качества механически обрабатываемой поверхности ПКМ с двухфазной схемой армирования является важной задачей при разработке технологического процесса производства изделий из них.

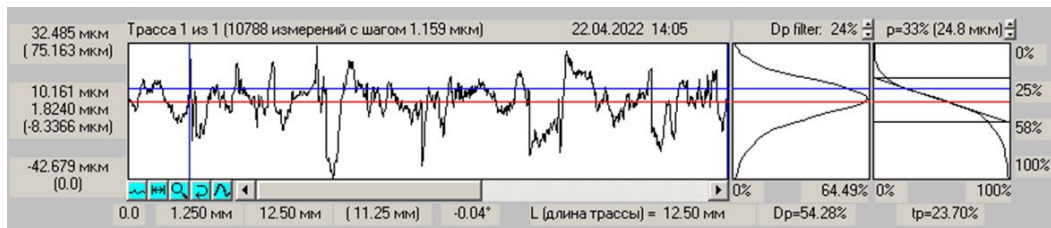
Оценку обрабатываемости ПКМ с двухфазной схемой армирования проводили на образцах углепластиков и базальтопластиков с использованием диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового герметика в качестве материалов жидкой фазы.

Образцы изготавливались из биаксиальной углеродной ткани марки 12К-1270-410 ($+45^{\circ}/-45^{\circ}$) (12 слоев) и биаксиальной базальтовой ткани БТ400 ($0/90^{\circ}$) (12 слоев). Слои армирующей ткани пропитывались эпоксидным связующим марки L с отвердителем ЕРН 161. Толщина образцов составила 6 мм. Материал жидкой фазы наносился между 6 и 7 слоями. Для сравнительной оценки были изготовлены аналогичные образцы без использования материала жидкой фазы.

Механическая обработка кромок образцов осуществлялась под углом 45° к направлению волокон фрезерованием с применением концевой фрезы Р6М5 на следующих режимах: частота вращения $n=1600$ об/мин, скорость резания $v=100$ мм/мин. Результаты пробных проходов показали, что наилучшее качество поверхности достигается при ее обработке торцом концевой фрезы, образованным двумя режущими кромками [224].

Оценка качества обработанных поверхностей осуществлялась на основании результатов анализа их шероховатости (Ra). Шероховатость измерялась с

помощью профилометра модели 130 (степень точности 1). Установлено, что диметакрилат триэтиленгликоля и силиконовый герметик в одинаковой степени влияют на снижение значения Ra (таблица 7.4). На рисунках 7.5 и 7.6 представлены профилограммы поверхностей углепластиков и базальтопластиков соответственно без материала жидкой фазы и содержащих в качестве материала жидкой фазы диметакрилат триэтиленгликоля.

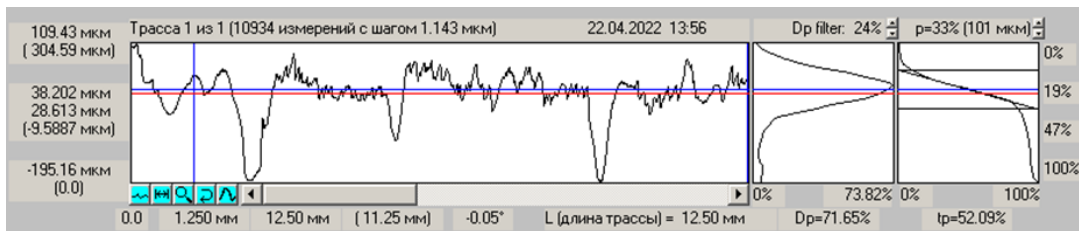


а)

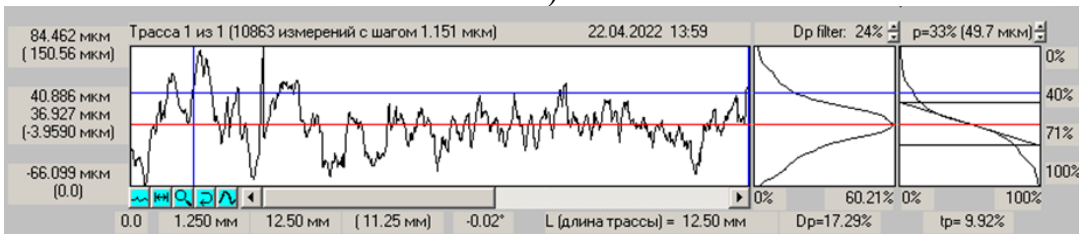


б)

Рисунок 7.5 – Профилограммы поверхности реза углепластиков без материала жидкой фазы (а) и с диметакрилатом триэтиленгликоля (б)



а)



б)

Рисунок 7.6 – Профилограммы поверхности реза базальтопластиков без материала жидкой фазы (а) и с диметакрилатом триэтиленгликоля (б)

Из представленных результатов (таблица 7.4) видно, что используемые материалы жидкой фазы при фрезеровании способствуют снижению шероховатости обрабатываемой поверхности: для углепластиков $\Delta Ra \sim 1,25$ мкм, для базальтопластиков $\Delta Ra \sim 14,0$ мкм. Вероятной причиной повышения качества обрабатываемой поверхности при проведении фрезерной обработки является снижение межволоконного трения.

Таблица 7.4 – Средние значения шероховатости Ra углепластиков и базальтопластиков с двухфазной схемой армирования

Материал жидкой фазы	Среднее значение шероховатости Ra, мкм	
	Углепластик	Базальтопластик
Без материала жидкой фазы	9,3	35
Диметакрилат триэтиленгликоля	8,05	21
Силиконовый герметик	8,03	20,7

Экспериментально установлено, что при увеличении содержания материала жидкой фазы у исследуемых образцов углепластиков и базальтопластиков сила резания снижается на $\sim 30\%$, что позволяет осуществлять регулирование режимов резания с целью повышения производительности технологического процесса их механической обработки без потери качества.

7.5. Оценка технико-экономической эффективности применения ПКМ с двухфазной схемой армирования

На этапе технологической подготовки производства изделий из ПКМ важной задачей является поиск компромисса между снижением себестоимости производства и повышением качества изделий [68].

При проведении оценки экономической эффективности в качестве базовой технологии использовали метод вакуумной инфузии, который является наиболее близким к разработанной технологии по используемым материалам и оборудованию и является широко распространенным при производстве композитных изделий различного назначения. Основным показателем экономической эффективности предлагаемой технологии по сравнению с базовой является снижение суммарных затрат на закупку технологического оборудования ($Z_{об}$), энергозатрат на эксплуатацию технологического оборудования ($Z_{эн}$), затрат на вспомогательные материалы ($Z_{вм}$), трудоемкости выполнения технологических операций (выраженной через оплату труда на единицу продукции ($Z_{зп}$)), затрат на подготовку производства ($Z_{пп}$).

$$Z = Z_{об} + Z_{эн} + Z_{вм} + Z_{зп} + Z_{пп}. \quad (7.1)$$

Реализация новой и базовой технологии осуществляется с применением одинакового технологического оборудования.

В зависимости от требуемой производительности и габаритов формируемых изделий может применяться система для вакуумной формовки и дегазации, например, VAC-SYSTEM 1, оснащенная вакуумным насосом Value VE115N (скорость откачки 42 л/мин) или мобильная вакуумная установка, например, VLSIN-20/20 оснащенная вакуумным насосом Value VSV-20. При условии создания одинаковой глубины вакуума, энергозатраты при формовании изделий по сравниваемым технологиям будут одинаковыми. Для отверждения изделий по сравниваемым технологиям применяется инфракрасная установка Trommelberg IR3C Standard. Характеристики энергозатрат технологического оборудования представлены в таблице 7.5.

В таблице 7.6 представлена стоимость вспомогательных материалов в расчете на формование 1 м² изделия. В результате проведенных расчетов установлено, что затраты на вспомогательные материалы при выполнении вакуумформования по препреговой технологии в ~1,4 раза ниже, чем при вакуумной инфузии (экономия составит 330 руб. на 1 м² изделия) [107]. Трудоемкость выполнения вакуумформования выше, что связано с

необходимостью предварительной пропитки связующим каждого слоя ткани и нанесением материала жидкой фазы по заданной схеме армирования. Продолжительность пропитки зависит от поверхностной плотности армирующего тканного материала, углов выкладки, вязкости связующего и др.

В качестве расчетного примера рассмотрим затраты на пропитку четырех слоев армирующей ткани размером 1 м^2 с углами выкладки $0/\pm 45/90^\circ$ связующим с вязкостью $0,3 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Считаем, что время, затраченное на выполнение вспомогательных операций (подготовку вакуумного мешка, выкладку слоев армирующей ткани в пакет, создания вакуумного разряжения) по двум сравниваемым технологиям, аналогичны.

Таблица 7.5 – Характеристики энергозатрат технологического оборудования, применяемого при изготовлении изделий

Показатели энергозатрат	Технологическое оборудование		
	Система для вакуумной формовки и дегазации VAC-SYSTEM 1	Мобильная вакуумная установка VLSIN-20/20	Инфракрасная установка Trommelberg IR3C Standard
Потребляемая мощность, кВт/ч	0,18	0,75	3,3
Себестоимость работы в течение 1 часа, руб*.	1,08	4,5	19,8
Себестоимость работы в течение 1 месяца, руб*.	129,6	540	2376
Себестоимость работы в течение 1 года, руб*.	1555,2	6480	28512

* для расчета принято среднее значение тарифов для малых предприятий на июнь 2022 года – 6 руб/кВт·ч.

Отличительной технологической особенностью создания изделий из ПКМ с двухфазной схемой армирования является наличие операции по нанесению материала жидкой фазы на слой (или несколько слоев) армирующего материала по заданной схеме (или заданным схемам) армирования. Для расчетного примера в качестве материала жидкой фазы используем диметакрилат триэтиленгликоля (самый дорогостоящий из рассматриваемых в работе материалов жидкой фазы), нанесение которого осуществляется по продольной схеме на длину 1000 мм через каждые 50 мм (один из вариантов с максимальным заполнением), тогда на ширине 1000 мм количество участков армирования составит 19. Продолжительность выполнения технологических операций представлена в таблице 7.7.

Таблица 7.6 – Стоимость вспомогательных материалов

Наименование материала	Стоимость вспомогательных материалов, руб.	
	Предлагаемая технология	Базовая технология
Полиэфирная жертвенная ткань	230	230
Вакуумная пленка	70	70
Герметизирующий жгут	200	200
Полиэфирный дренажный материал	220	-
Проводящая трубка	50	85
Проводящий слой	-	240
Спиральная трубка	-	220
Переходник	-	55
Итого:	770	1100

Таблица 7.7 – Продолжительность выполнения технологических операций

Наименование операции	Продолжительность выполнения операции, сек	
	Предлагаемая технология	Базовая технология
Пропитка связующим	800	760
Нанесение материала жидкой фазы	570	-
Итого	1370	760

Время выполнения операций при реализации предлагаемой технологии на 610 сек больше, чем при вакуумной инфузии. При заработной плате работника в 60 000 руб/мес (или 0,14 руб/сек), стоимость работ при использовании препреговой технологии вакуумформования на одно изделие будет выше вакуумной инфузии на $1370 \cdot 0,14 - 760 \cdot 0,14 = 85,4$ (руб).

Расход диметакрилата триэтиленгликоля на каждом участке армирования составляет 4 мл. Затраты на покупку данного компонента для рассматриваемого расчетного случая при среднерыночной стоимости 33 516 руб/л (или 33,516 руб/мл) составят $33,516 \cdot 4 \cdot 19 = 2547,2$ руб.

Таким образом, дополнительные затраты при использовании предлагаемой технологии для рассматриваемого расчетного случая с учетом экономии на вспомогательные материалы составят: $85,4 + 2547,2 - 330 = 2302,6$ (руб) ≈ 2300 (руб).

При использовании в качестве материала жидкой фазы силиконового герметика расход материала на одном участке армирования составит 8 гр. Затраты на покупку двухкомпонентного силиконового герметика при среднерыночной стоимости 2800 руб/кг (или 2,8 руб/гр.), составят $2,8 \cdot 8 \cdot 19 = 425,6$ руб. Дополнительные затраты при выполнении вакуумформования по препреговой технологии составят: $85,4 + 425,6 - 330 = 181$ (руб) ≈ 180 (руб). С увеличением расстояния между участками армирования в два раза количество участков составит 9 шт., что позволит получить выгоду от использования вакуумформования по препреговой технологии равную: $330 - 43,4 + 201,6 = 85,2$ (руб).

Таким образом, сокращение затрат на реализацию предлагаемой технологии возможно путем автоматизации процесса пропитки слоев армирующей ткани и автоматизации процесса нанесения материала жидкой фазы.

Для обоснования выбора материала жидкой фазы использовали обобщенный показатель функции желательности Харрингтона, которая обладает свойствами непрерывности, монотонности и гладкости. Она устанавливает соответствие между лингвистическими оценками желательности используемых критериев и числовыми интервалами предпочтений (таблица 7.8). Для оптимизации использовали критерии, представленные в п. 6.3 и 6.4, а также 7.1 и 7.3.

Таблица 7.8 – Стандартные отметки на шкале желательности

Лингвистическая оценка желательности	Интервалы оценки функции желательности
Отлично	1,00-0,80
Хорошо	0,80-0,63
Удовлетворительно	0,63-0,37
Плохо	0,37-0,20
Очень плохо	0,20-0,00

Интервалы принимают непрерывно возрастающие значения от 0 до 1 при изменении соответствующего параметра от наименее к наиболее желательному. Обобщенная функция желательности задается как среднее геометрическое частных желательностей. В случае отсутствия весовых коэффициентов эта функция задается формулой [178]:

$$D = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n d_i}, \quad (7.2)$$

где D – обобщенный показатель; d – частный показатель.

Для обобщенного показателя была использована та же шкала предпочтительности, что и для частных показателей. Если устанавливаются

весовые коэффициенты частных критериев, то обобщенный критерий рассчитывается как взвешенное среднее геометрическое [178]:

$$D' = \prod_{i=1}^n d_i^{\alpha_i}, \quad \sum_{i=1}^n \alpha_i = 1, \quad \alpha_i > 0. \quad (7.3)$$

где α_i – вес частной желательности d_i .

Задача имеет ограничение одностороннего характера, так как улучшение общей характеристики происходит только при однонаправленном изменении показателя (уменьшении или увеличении): $y_{ui} \leq y_{max}$ или $y_{ui} \geq y_{min}$. Для y_{max} устанавливали значение желательности $d_1 = 0,8$, а для $y_{min} - d_2 = 0,37$.

Для расчетов использовали «кривую желательности», которая определяет функцию с двумя участками насыщения ($d \rightarrow 0$, $d \rightarrow 1$) и линейным участком (от $d=0.2$ до $d=0.63$) [163, 178]:

$$d = \exp[-\exp(-y')], \quad (7.4)$$

где \exp – принятое значение экспоненты; y' – шкала кодированных значений частных показателей y , d – шкала желательности.

При линейной зависимости y' вычисляется по формуле:

$$y' = b_0 + b_1 y, \quad (7.5)$$

где b_0, b_1 – коэффициенты; y – частный именованный параметр оптимизации.

Коэффициенты b_0 , и b_1 определяли путем решения системы уравнений для известных значений (7.6) и далее строили уравнение линейной зависимости между исследуемым показателем и безразмерными значениями. Решая это уравнение, находили значение y' для любого y , а далее – показатель желательности.

$$\begin{cases} b_0 + b_1 y_1 = \ln \frac{1}{\ln \frac{1}{d_1}}, \\ b_0 + b_1 y_2 = \ln \frac{1}{\ln \frac{1}{d_2}}. \end{cases} \quad (7.6)$$

Значения показателей и коэффициенты весомости представлены в таблице 7.9. Коэффициенты весомости α_i определяли на основании экспертной оценки. На основании анализа критериев оценки характеристик ПКМ разработана шкала оценок, которая представлена в таблице 7.10.

Таблица 7.9 – Значения показателей сравниваемых составов ПКМ

Показатели	Коэффициент весомости, α_i	Без материала жидкой фазы	Материал жидкой фазы		
			Диметакрилат триэтиленгликоля	Силиконовый герметик	Воск
$\Delta\sigma^{-30}$, МПа	0,075	440	490	300	540
$\Delta\sigma^{-50}$, МПа	0,05	530	590	220	545
Δa_n^{-30} , кДж/м ²	0,075	16	30	17	2
Δa_n^{-50} , кДж/м ²	0,05	-14*	-10*	17	29
$\Delta\sigma_p^{100}$, МПа	0,045	10	-51*	-80*	97
$\Delta\sigma_p^{500}$, МПа	0,065	30	-51*	-78*	239
$\Delta\sigma_p^{1000}$, МПа	0,075	61	9	-72*	-
$\Delta\sigma_{\text{и}}^{10^5}$, МПа	0,075	340	10	5	490
$Z_{\text{доп}}$, руб	0,02	0	2300	180	90
$\sigma_{\text{и}}$, МПа	0,08	1080	1330	955	620
σ_{+25} , МПа	0,08	1800	1960	1510	710
σ_{-30} , МПа	0,05	1360	1470	1210	170
σ_{-50} , МПа	0,025	1270	1370	1290	165
a_{+25} , кДж/м ²	0,08	96	150	117	105
a_{-30} , кДж/м ²	0,05	80	120	100	103
a_{-50} , кДж/м ²	0,025	110	160	100	76
E, МПа	0,06	36512	25250	36040	33950
Tg, °C	0,02	71	71	72	68

* знак «-» означает увеличение показателя

Используя методику расчета (выражения 7.2-7.6) были получены обобщенные по функции желательности отклики (таблица 7.11) [107].

В результате проведенных расчетов установлено (рисунок 7.7), что наилучшим комплексом характеристик обладают ПКМ, в которых в качестве материала жидкой фазы используется силиконовый герметик, а наихудшим – ПКМ с синтетическим воском [107].

Таблица 7.10 – Шкала оценок ПКМ с двухфазной схемой армирования

Показатели	Градация качества				
	Отлично	Хорошо	Удовлетворительно	Плохо	Очень плохо
$\Delta\sigma^{-30}$, МПа	150 и менее	300 и менее	400 и менее	500 и менее	600 и менее
$\Delta\sigma^{-50}$, МПа	250 и менее	400 и менее	500 и менее	600 и менее	700 и менее
Δa_n^{-30} , кДж/м ²	10 и менее	20 и менее	40 и менее	60 и менее	70 и менее
Δa_n^{-50} , кДж/м ²	20 и менее	30 и менее	50 и менее	70 и менее	80 и менее
$\Delta\sigma_p^{100}$, МПа	10 и менее	20 и менее	40 и менее	60 и менее	80 и менее
$\Delta\sigma_p^{500}$, МПа	20 и менее	30 и менее	60 и менее	90 и менее	120 и менее
$\Delta\sigma_p^{1000}$, МПа	30 и менее	50 и менее	100 и менее	200 и менее	300 и менее
$\Delta\sigma_{и}^{10^5}$, МПа	100 и менее	250 и менее	400 и менее	600 и менее	800 и менее
$Z_{доп}$, руб	0 и менее	500 и менее	1500 и менее	2500 и менее	5000 и менее
$\sigma_{и}$, МПа	1100 и более	1000 и более	900 и более	500 и более	300 и более
σ_{+25} , МПа	1800 и более	1600 и более	1500 и более	1300 и более	1000 и более
σ_{-30} , МПа	1300 и более	1200 и более	1100 и более	1000 и более	900 и более
σ_{-50} , МПа	1200 и более	1100 и более	1000 и более	900 и более	800 и более
a_{+25} , кДж/м ²	100 и более	90 и более	80 и более	70 и более	50 и более
a_{-30} , кДж/м ²	90 и более	80 и более	70 и более	60 и более	40 и более
a_{-50} , кДж/м ²	80 и более	70 и более	60 и более	40 и более	30 и более
E, МПа	36000 и более	30000 и более	24000 и более	20000 и более	16000 и более
Tg, °C	70 и более	60 и более	50 и более	40 и более	30 и более

Таблица 7.11 – Частные отклики по функции желательности

Параметр	Частные желательности, d			
	Без материала жидкой фазы	Материал жидкой фазы		
		Диметакрилат триэтиленгликоля	Силиконовый герметик	Воск
$\Delta\sigma^{-30}$, МПа	0,286	0,186	0,580	0,104
$\Delta\sigma^{-50}$, МПа	0,307	0,186	0,829	0,275
Δa_n^{-30} , кДж/м ²	0,740	0,548	0,729	0,860
Δa_n^{-50} , кДж/м ²	0,959	0,951	0,824	0,705
$\Delta\sigma_p^{100}$, МПа	0,799	0,989	0,997	0,000
$\Delta\sigma_p^{500}$, МПа	0,723	0,984	0,994	0,000
$\Delta\sigma_p^{1000}$, МПа	0,649	0,866	0,975	0,000
$\Delta\sigma_{и}^{10^5}$, МПа	0,480	0,866	0,869	0,214
$Z_{доп}$, руб	0,799	0,113	0,765	0,783
$\sigma_{и}$, МПа	0,771	0,960	0,519	0,000
σ_{+25} , МПа	0,799	0,904	0,391	0,000
σ_{-30} , МПа	0,866	0,939	0,646	0,000
σ_{-50} , МПа	0,875	0,939	0,892	0,000
a_{+25} , кДж/м ²	0,740	0,995	0,939	0,857
a_{-30} , кДж/м ²	0,625	0,976	0,899	0,918
a_{-50} , кДж/м ²	0,976	0,999	0,951	0,740
E , МПа	0,810	0,429	0,800	0,749
Tg , °C	0,812	0,812	0,824	0,771

Использование синтетического воска в качестве материала жидкой фазы является целесообразным в том случае, когда необходимо обеспечить высокую ударную прочность и минимизировать ее потерю после влияния отрицательной температуры (до -30°C). Так как по ряду показателей частные отклики желательности у ПКМ с синтетическим воском, используемым в качестве материала жидкой фазы, равны нулю, то его обобщенный показатель также равен

нулю и в соответствии со значениями интервалов шкалы желательности качество данного типа ПКМ характеризуется как «очень плохое».

Основным преимуществом силиконового герметика по сравнению с другими исследуемыми материалами жидкой фазы является то, что его использование позволяет в наибольшей степени минимизировать потерю прочности при растяжении в условиях влияния отрицательных температур и обеспечить высокие прочностные показатели после циклического нагружения. Данные ПКМ обладают хорошими упругими свойствами, однако имеют более низкие значения ударной прочности по сравнению с ПКМ, в которых в качестве материала жидкой фазы используется диметакрилат триэтиленгликоля. По значению обобщенного показателя без учета весовых коэффициентов качество ПКМ (D) с силиконовым герметиком в качестве материала жидкой фазы характеризуется как «хорошее» (близкое к «отличному») (рисунок 7.7) [107].

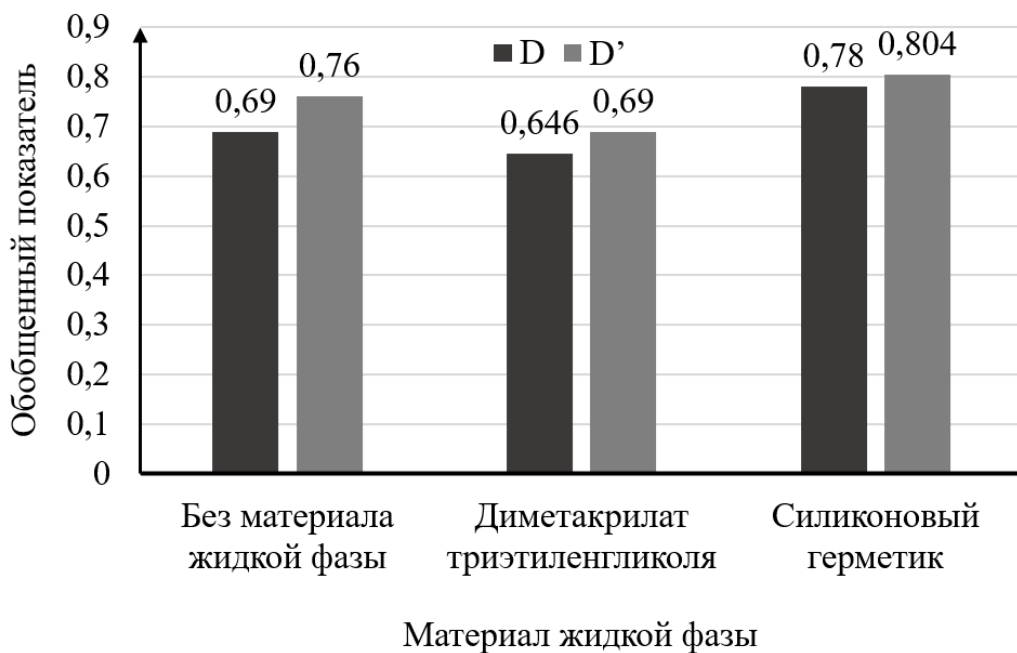


Рисунок 7.7 – Обобщенные показатели функции желательности

Диметакрилат триэтиленгликоля, применяемый в качестве материала жидкой фазы, позволяет получать ПКМ с максимальными значениями ударной прочности, прочности при растяжении и изгибе при статическом и циклическом нагружении.

Однако при длительном воздействии отрицательных температур имеет место потеря прочности. Еще одним недостатком диметакрилата триэтиленгликоля является его высокая стоимость. Перечисленные недостатки привели к существенному снижению обобщенного показателя и в соответствии с интервалами оценки функции желательности (таблица 7.8) качество ПКМ с данным материалом (без учета весовых коэффициентов) хоть и характеризуется как «хорошее», однако по сравнению с силиконовым герметиком находится ближе к «удовлетворительному».

При учете весовых коэффициентов качество ПКМ (D') без материала жидкой фазы и с диметакрилатом триэтиленгликоля в составе матрицы характеризуется как «хорошее», а с силиконовым герметиком – как «отличное» [107].

7.6. Выводы по 7 главе

1. В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что использование в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового герметика позволяет повысить длительную прочность углепластиков при циклическом нагружении. При увеличении количества циклов растягивающего нагружения разница в прочности между углепластиком, изготовленным без использования материала жидкой фазы и с применением диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового герметика увеличивается и составляет при 100 циклах нагружения 10% и 7% соответственно. При 500 циклах нагружения увеличение прочности по сравнению с материалом без жидкой фазы составило 13% и 10%, а при 1000 циклах нагружения прочность увеличилась на 10% и 14% для углепластиков с диметакрилатом триэтиленгликоля и силиконовым герметиком соответственно. Если в качестве материала жидкой фазы используется синтетический воск, то прочность, наоборот, снижается на 27% при 100 циклов нагружения и на 51% после 500 циклов нагружения. При

нагружении в 1000 циклов образцы с синтетическим воском разрушились в процессе испытаний.

2. Результаты испытаний на циклический изгиб показали, что использование в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля позволяет повысить прочность при изгибе на 19% до циклического нагружения и на 44% после 10^5 циклов изгибного нагружения по сравнению с углепластиковыми образцами без материала жидкой фазы. Углепластики с силиконовым герметиком, используемым в качестве материала жидкой фазы, по сравнению с углепластиковыми образцами без материала жидкой фазы до циклического нагружения обладают меньшей прочностью при изгибе (на ~12%), однако после 10^5 циклов нагружения их прочность на ~22% выше прочности углепластиков без материала жидкой фазы. Потеря прочности углепластиков с диметакрилатом триэтиленгликоля и силиконовым герметиком после циклического нагружения составила 0,75% и 0,5% соответственно, в то время как потеря прочности углепластиков без материала жидкой фазы составила 31%, что указывает на высокие релаксационные характеристики углепластиков с данными материалами жидкой фазы.

3. Проведена оценка величины остаточных напряжений консольным методом и установлено, что значения остаточных напряжений для всех исследованных составов очень близки между собой и составляют 2,4-2,7 МПа. Наибольшие значения остаточных напряжений получены для состава ЭД-20+ПЭПА, которые составили 2,6-2,7 МПа, наименьшие (2,3-2,4 МПа) – для связующего Epolam 2017. Использование в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля приводит к снижению величины остаточных напряжений на 15-17%. Для состава ЭД-20+ПЭПА введение диметакрилата триэтиленгликоля привело к снижению величины остаточных напряжений на 15,4%, а для связующего Epolam 2017 они уменьшились на 16,7%. Для состава ЭД-20+ПЭПА, введение силиконового герметика привело к снижению величины остаточных напряжений на 19,2%, а для связующего Epolam 2017 они уменьшились на 23%.

4. По результатам численного моделирования напряженно-деформированного состояния ПКМ при изгибе в условиях действия динамических

нагрузок установлено, что материал жидкой фазы в структуре углепластика приводит к снижению жесткости, т.к. значения перемещений увеличились в 1,3 раза.

5. Исследование после фрезерования параметров шероховатости образцов углепластиков и базальтопластиков, изготовленных с использованием диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового герметика в качестве материала жидкой фазы показало, что значения R_a снизилось у углепластиков в $\sim 1,16$ раз, а у базальтопластиков в $\sim 1,6$ раз по сравнению с аналогичными образцами без материала жидкой фазы. При этом установлено, что при увеличении содержания материала жидкой фазы у исследуемых образцов углепластиков и базальтопластиков сила резания снижается на $\sim 30\%$.

6. Проведена оценка обобщенного показателя функции желательности Харрингтона, которая показала, что наилучшим комплексом свойств обладают ПКМ, в которых в качестве материала жидкой фазы используется силиконовый герметик.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложен эффективный метод проектирования состава композиционных материалов и получения из них изделий за счет использования дополнительного армирующего материала, находящегося в жидкой фазе, что позволило создать ПКМ с регулируемой жесткостью, обеспечивающие получение ранее недостижимых сочетаний свойств: высокой прочности при ударном и статическом нагружении в условиях низких отрицательных температур, при длительном воздействии циклических растягивающих и изгибных нагрузок.

2. Проведена оценка реокинетических характеристик эпоксидного связующего, модифицированного материалом жидкой фазы: определены значения времени гелеобразования, констант нарастания вязкости при различных температурах и энергии активации, что позволило доказать отсутствие между ними химического взаимодействия при условии, что содержание используемых материалов жидкой фазы (диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового герметика) не превышает 20 мас. ч.

3. На основе метода ИК-термографии разработана методика оценки фазовой структуры ПКМ, позволяющая определить в композите диапазон содержания материала жидкой фазы, что позволило разделить все используемые в работе образцы ПКМ на три группы: с малым (1 – 5 мас. ч.), средним (5 – 10 мас. ч.) и большим (10 – 20 мас. ч.) содержанием материала жидкой фазы.

4. Проведены экспериментальные исследования механических характеристик ПКМ при растяжении и ударных нагрузках при температурах +23°C, -30°C и -50°C. Установлено, что при использовании в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля прочность ПКМ при растяжении повышается на ~8%, а при ударных нагрузках на ~35%. Использование в качестве материала жидкой фазы силиконового герметика также приводит к повышению ударной прочности ПКМ на 18% при комнатной температуре и на 20% при температуре -30°C. Выявлены причинно-следственные связи между количеством

материала жидкой фазы заданной химической природы и механической прочностью композита, заключающиеся в том, что наибольшие значения прочности получены при малом (5 мас. ч.) содержании материала жидкой фазы. Из всех исследованных материалов жидкой фазы наиболее эффективно применение диметакрилата триэтиленгликоля.

5. Разработана методика оценки влияния схемы армирования ПКМ материалом жидкой фазы на прочностные характеристики углепластиков, что позволило определить рациональные схемы армирования. Выявлены причинно-следственные связи между прочностью эпоксидной матрицы, количеством и химической природой материала жидкой фазы, заключающиеся в том, что наибольшие значения прочности получены для трех схем армирования, при которых материал жидкой фазы располагается под углами 0 и $+45^\circ$ по отношению к прикладываемой нагрузке. Полученные результаты согласуются со значениями адгезионной прочности, определенной методом pull-out, и прочностью при межслоевом сдвиге. Установлено, что используемые материалы жидкой фазы оказывают незначительное влияние на температуры стеклования.

6. Методами многокритериальной оптимизации (методами идеальной точки и равномерной оптимизации) определен оптимальный материал жидкой фазы. Установлено, что если в качестве критериев оптимальности использовать комплекс показателей, характеризующих потери прочности композита при динамических и статических нагрузках в условиях отрицательных температур, то оптимальным материалом жидкой фазы является силиконовый герметик. Если в качестве критериев оптимальности использовать средние значения прочности, в том числе в условиях отрицательных температур, то оптимальным материалом жидкой фазы является диметакрилат триэтиленгликоля.

7. В рамках теории упругости в анизотропных средах получены закономерности изменения напряженно-деформированного состояния в зависимости от упругих свойств материала жидкой фазы, заключающиеся в том, что увеличение модуля упругости материала жидкой фазы в десять раз приводит к снижению запаса прочности ПКМ более чем в три раза. Получены закономерности

изменения напряженно-деформированного состояния в зависимости от упругих свойств материала жидкой фазы, что позволило получить значения максимальных напряжений и оптимизировать упругие характеристики материала жидкой фазы.

8. Проведен комплекс теоретических и экспериментальных исследований по оценке прочности ПКМ с материалом жидкой фазы при длительном воздействии динамических нагрузок. Значение динамической прочности оценивали на образцах при растяжении после воздействия 100, 500 и 1000 циклов. Установлено, что прочность углепластика, в составе которого в качестве материала жидкой фазы использован диметакрилат триэтиленгликоля или силиконовый герметик, на 10 – 15% выше, чем без него. При увеличении количества циклов нагружения разница в прочности $\Delta\sigma$ между углепластиком, изготовленным без использования материала жидкой фазы, и с применением диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового герметика увеличивается.

9. Проведена оценка величины остаточных напряжений всех используемых в работе составов эпоксидных связующих и установлено, что значения остаточных напряжений очень близки между собой и составляют 2,4 – 2,7 МПа. Введение в качестве материала жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля приводит к снижению величины остаточных напряжений на 15 – 17 %, а при двухфазной схеме армирования с применением силиконового герметика значение остаточных напряжений снижается на 17 – 23%.

10. Разработана методика определения изгибной жесткости и прочности при воздействии статических и динамических нагрузок, заключающаяся в разработке оснастки для закрепления образца и специальной установки, обеспечивающей изгиб с заданной амплитудой и частотой. Установлено, что прочность углепластиков на изгиб, в которых в качестве материала жидкой фазы используются диметакрилат триэтиленгликоля или силиконовый герметик, после 100 тыс. циклов нагружения не изменяется, тогда, как для обычного углепластика на основе эпоксидной матрицы она снижается более чем на 30%.

11. Проведена оценка механизма разрушения ПКМ с двухфазной схемой армирования материалом жидкой фазы и установлено, что причинами повышения

прочности при динамическом нагружении являются: релаксация напряжений, пластичное поведение эпоксидной матрицы при нагружении, увеличение работы разрушения между элементарным волокном и полимерной матрицей и снижение трения между волокнами армирующего наполнителя.

12. Разработаны принципы создания новых видов ПКМ, заключающиеся в том, что наряду с традиционными волокнистыми материалами в качестве армирующего состава в структуре композита с предельно высокой анизотропией используется мономерный (олигомерный или эластомерный материал, названный в работе «жидкой фазой», который не изменяет свое агрегатное состояние и не вступает в химическое взаимодействие с компонентами ПКМ), обеспечивающий формирование промежуточного слоя пониженной прочности, что обеспечивает локальное изменение прочностных и деформационных свойств ПКМ в зоне действия внешних нагрузок, подавляет нежелательные механизмы разрушения и приводит к повышению прочности.

В процессе выполнения данной работы удалось реализовать принципиально новый подход к созданию волокнистых полимерных композиционных материалов с двухфазной схемой армирования, отличающихся высокой стойкостью к длительному воздействию циклических нагрузок. Дальнейшие исследования будут продолжены в следующих направлениях:

- изучение особенностей физико-химического взаимодействия диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового герметика, используемых в качестве материала жидкой фазы, с различными типами термореактивных (эпоксидные с ангидридными отвердителями, полиэфирными, гибридными и др.) и термопластичных (полисульфон, полиэфирсульфон, полиэфиримид, полифениленсульфон и др.) связующих при изменении температурно-временных условий их отверждения, в том числе при температурах 200°С. Установление закономерности старения таких полимерных композиционных материалов при длительном воздействии различных климатических факторов и рабочих сред, что позволит разработать обоснованные рекомендации для оптимизации

конструкторско-технологических решений изготовления из них деталей в условиях различных типов производств;

- исследование механизма поведения эластомерных материалов на основе каучуков различной химической природы, используемых для дополнительного армирования и технологии их введения в состав волокнистых композитов с термореактивной матрицей. Определение оптимальных химических составов эластомеров, используемых в качестве материалов жидкой фазы в зависимости от химической природы связующего и волокнистого армирующего материала. Разработка технологии получения двух- и трехмерных преформ, в которых эластомер используется в качестве материала жидкой фазы;

- разработка технологии введения капсулированных анаэробных герметиков в структуру нетканых армирующих материалов типа «Сорик», что позволит точно обеспечивать геометрию любых заданных схем армирования. На основании полученных результатов планируется разработать экономически эффективные технологии формования, обеспечивающие длительную стойкость полимерных композиционных материалов при усталостных и ударных нагрузках;

- изучение кинетики процессов разрушения композитов с многофазной схемой армирования при длительном воздействии на них статических и динамических нагрузок в зависимости от химической природы материала жидкой фазы, что позволит доработать теорию пластичного разрушения и количественно оценить вклад всех факторов в диссипацию энергии в процессе разрушения полимерного композиционного материала;

- разработка методов структурной и параметрической идентификации фазового состава волокнистых и дисперсно-наполненных композитов в зависимости от химической природы материала жидкой фазы, используемого для дополнительного армирования, что позволит в режиме реального времени, с высокой степенью точности, определять размеры пластических зон и прогнозировать их упруго-прочностные свойства в условиях длительного воздействия динамических нагрузок и на основании полученных результатов

разработать технологии создания композитов с повышенной жесткостью и вязкостью разрушения;

- разработка технологии получения материалов, используемых в качестве жидкой фазы, содержащих добавки, понижающие горючесть и разработать технологии производства из них деталей с регулируемыми деформационно-прочностными, теплофизическими, диффузионными и др. характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адаменко, Н.А. Конструкционные полимерные композиты: учеб. пособие / Н.А. Адаменко, А.В. Фетисов, Г.В. Агафонова. – Волгоград: ВОЛГ, 2010. – 99 с.
2. Акопова, Т.А. Изучение влияния кремнийорганических модификаторов на свойства эпоксисодержащих связующих / Т.А. Акопова, О.П. Пономаренко, Ю.В. Олихова [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т.26. – №3(132). – С. 70-72.
3. Алексеева, Е.И. Разработка способов получения и основ технологии кремнийорганических оптически чистых полиаддиционных материалов: дис. ... канд. техн. наук. Москва, 1996. – 262 с.
4. Алексеева, Е.И. Силиконовые компаунды и герметики и их применение в различных отраслях промышленности / Е.И. Алексеева, С.Р. Нанушьян, И.Ю. Рускол [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. – 2010. – №5. – С. 10 - 14.
5. Аронович, Д.А. Исследования в области анаэробных адгезивов, от эпохи Берлина А.А. до современных достижений / Д.А. Аронович, З.С. Хамидулова, А.Ф. Мурох // Олигомеры-2022: Сборник трудов XIX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Пленарные лекции, Суздаль, 19–24 сентября 2022 года / Отв. редактор М.П. Березин. Том 1. – Москва-Суздаль-Черноголовка: ООО «Сам Полиграфист», 2022. – С. 26-49.
6. Арутюнян, А.Р. Критерии усталостной прочности композиционных материалов / А.Р. Арутюнян // Доклады академии наук. – 2019. – Т.488.– №5. – С. 488-492.
7. Арутюнян, А.Р. Формулировка критерия усталостной прочности композиционных материалов / А.Р. Арутюнян // Вестник СПбГУ. Математика. Механика. Астрономия. – 2020. – Т.7(65). – №3. – С. 511-517.
8. Ахматова, О.В. Изучение влияния монтмориллонита на адгезию эпоксидного связующего к стекловолокну / О.В. Ахматова, С.В. Зюкин, И.Ю.

Горбунова, М.Л. Кербер // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – Т.24. – №4(109). – С. 90-95.

9. Ахматова, О.В. Изучение влияния различных наполнителей на вязкость эпоксидного связующего / О.В. Ахматова, С.В. Зюкин, С.О. Ильин [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2009. – Т.23. – №5(98). – С. 19-24.

10. Ахматова, О.В. Композиционные материалы на основе модифицированного эпоксидного олигомера и нанонаполнителей: дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2011. – 152 с.

11. Бабаевский, П.Г. Сочетание подходов механики трещин и метода конечных элементов для оценки и прогнозирования квазистатической межслоевой трещиностойкости слоистых полимерных композиционных материалов и клеевых соединений / П.Г. Бабаевский, Н.В. Салиенко, Г.В. Новиков // Аэрокосмическая техника, высокие технологии и инновации. – 2016. – Т.1. – С. 107-112.

12. Бабаевский, П.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций / П.Г. Бабаевский, С.Г. Кулик. – М.: Химия, 1991. – 334 с.

13. Бабенко, Ф.И. Оценка эксплуатационных характеристик полимерных материалов и изделий в условиях холодного климата / Ф.И. Бабенко, А.А. Герасимов, А.К. Родионов [и др.] // Вестник ЯГУ. – 2006. – №1. – С. 48-53.

14. Бажант, В. Силиконы. Кремнийорганические соединения, их получение, свойства и применение / В. Бажант, В. Хваловски, И. Ратоуски: [перевод с чешского Ю.И. Вайнштейна и В.И. Станко]. – М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1960. – 710 с.

15. Бардин, А.Н. Исследование теплофизических, реологических и физико-механических свойств эпоксидного связующего, модифицированного поликарбонатом / А.Н. Бардин, И.Ю. Горбунова, С.В. Полуниин [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т.35. – №7(242). – С. 7-9.

16. Бартнев, Г.М. Физика и механика полимеров / Г.М. Бартнев, Ю.В. Зеленов. – М.: Высшая школа, 1983. – 391 с.

17. Баурова, Н.И. Испытательная машина для определения характеристик усталости полимерных композиционных материалов в условиях циклического

изгибающего нагружения / Н.И. Баурова, В.А. Зорин, Е.А. Косенко [и др.] / Патент на изобретение. RUS 2788917. 25.01.2023 г.

18. Баурова, Н.И. Применение полимерных композиционных материалов при производстве и ремонте машин: учеб. пособие / Н.И. Баурова, В.А. Зорин. – М.: МАДИ, 2016. – 264с.

19. Баурова, Н.И. Разработка основ технологического обеспечения производства машин и мониторинга изменения их технического состояния с применением наноструктурированных материалов: дис. ... д-ра техн. наук. – Москва, 2010. – 351 с.

20. Баурова, Н.И. Способ создания изделий из полимерных композиционных материалов с повышенными деформационными свойствами / Н.И. Баурова, Е.А. Косенко, В.А. Зорин / Патент на изобретение. RUS 2702544. 08.10.2019 г.

21. Баурова, Н.И. Технологическая наследственность при производстве машин из полимерных композиционных материалов: монография / Н.И. Баурова, В.А. Зорин. – М.: МАДИ, 2018. – 220 с.

22. Бегиева, М.Б. Влияние модифицированного акриламидом Na^+ -монтмориллонита на структуру и свойства / М.Б. Бегиева, Д.Б. Амшокова, Л.Р. Паштова [и др.] // Пластические массы. – 2020. – №3-4. – С. 26-29.

23. Берлин, А.А. Об усталостной прочности природных материалов / А.А. Берлин // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2019. – №7. – С. 2–3.

24. Берлин, А.А. Основы адгезии полимеров / А.А. Берлин, В.Е. Басин. – М.: Издательство «Химия», 1969. – 320 с.

25. Берлин, А.А. Полимерные матрицы для высокопрочных армированных композитов (обзор) / А.А. Берлин, Л.К. Пахомова // Высокомолекулярные соединения. – 1990. – №7. – С. 1347-1382.

26. Берлин, Ал. Ал. Загадки химической физики / Ал. Ал. Берлин // Горение и взрыв. – 2020. – Т.13. – №3. – С. 3-18.

27. Бологов, Д.В. Влияние модификации эпоксидного связующего нитрильным каучуком на физико-механические свойства однонаправленного

углепластика / Д.В. Бологов, А.М. Куперман, М.Г. Карпман // Механика композиционных материалов и конструкций. – 1999. – Т.5. – №4. – С. 33-41

28. Болотин, В.В. Механика многослойных конструкций / В.В. Болотин, Ю.Н. Новичков. – М.: Машиностроение, 1980. – 375 с.

29. Болотников, И.С. Влияние режимов фрезерования и отрицательной температуры на прочность углепластиков при циклическом изгибающем нагружении / И.С. Болотников, Е.А. Косенко // Технология металлов. – 2023. – №7. – С. 8-16.

30. Болотников, И.С. Влияние режимов фрезерования углепластиков на их прочность при циклическом изгибающем нагружении / И.С. Болотников, Е.А. Косенко // Вестник Московского автомобильно-дорожного государственного технического университета (МАДИ). – 2023. – №1(72). – С. 15-21.

31. Болотников, И.С. Способы и технологические особенности резки полимерных композиционных материалов (обзор) / И.С. Болотников, Е.А. Косенко // Энерго-ресурсосберегающие технологии и оборудование в дорожной и строительной отраслях: Материалы международной научно-практической конференции, Белгород, 23–25 сентября 2021 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2021. – С. 19-25.

32. Болотников, И.С. Технологические особенности механической обработки полимерных композиционных материалов / И.С. Болотников, Е.А. Косенко // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2022. – Т.12. – №4. – С. 63-68.

33. Бондалетова, Л.И. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учеб. пособие / Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.

34. Бохоев, Л.А. Особенности расчета на прочность элементов конструкции из изотропных и композиционных материалов с допущенными дефектами: монография / Л.А. Бохоев. – Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2007. – 192 с.

35. Бресская, А.Д. Исследование поверхностного натяжения и углов смачивания для создания эффективных полимерных связующих на основе

эпоксидных олигомеров с активными разбавителями / А.Д. Бресская, Д.А. Трофимов, И.Д. Симонов-Емельянов [и др.] // Тонкие химические технологии. – 2020. – Т.15. – №3. – С. 47-57.

36. Бресская, А.Д. Кинетика усадки при отверждении и оптимизация составов эпоксидных олигомеров с активными разбавителями / А.Д. Бресская, Д.А. Трофимов, С.И. Шалгунов [и др.] // Пластические массы. – 2022. – №1-2. – С. 16-19.

37. Бузник, В.М. Арктическое материаловедение / В.М. Бузник, Е.Н. Каблов. – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2018. – Вып. 3. – 44 с.

38. Бузник, В.М. Состояние и перспективы арктического материаловедения / В.М. Бузник, Е.Н. Каблов // Вестник Российской академии наук. – 2017. – №9. – С. 827-839.

39. Вавилов, В.П. Инфракрасная термография и входной контроль / В.П. Вавилов. – М.: ИД Спектр, 2009. – 544 с.

40. Васильев, В.В. Механика конструкций из композиционных материалов. – М.: Машиностроение, 1988. – 272 с.

41. Вильдеман, В.Э. Механика неупругого деформирования и разрушения композиционных материалов / В.Э. Вильдеман, Ю.В. Соколкин, А.А. Ташкинов. – М.: Наука. Физматлит, 1997. – 288с.

42. Волков, А.С. Композиции холодного отверждения, модифицированные эпоксисилоксом / А.С. Волков, С.И. Казаков, М.Л. Кербер [и др.] // Пластические массы. – 2010. – №10. – С. 48-52.

43. Высокмолекулярные соединения: учебник и практикум для академического бакалавриата / М.С. Аржаков, А.Б. Зезин, А.Д. Антипина [и др.]; под ред. А.Б. Зезина. — М.: Издательство Юрайт, 2016. — 340 с.

44. Вычислительные методы в механике разрушения / Ф. Эрдоган, А. Кобаяси, С. Атлури: [перевод с английского А.С. Кравчука и Е.Г. Кузовкова]; под ред. С. Атлури. – М.: Мир, 1990. – 392 с.

45. Вялов, А.И. Исследование влияния модификации на реокинетику отверждения эпоксиаминной композиции методами реометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии / А.И. Вялов, А.А. Щербина, И.Ю. Горбунова [и др.] // Пластические массы. – 2022. – №5-6. – С. 13-15.

46. Габышева, В.А. Определение влияния рабочих сред на развитие подпленочной коррозии деталей машин с дисперсно-наполненными полимерными покрытиями / В.А. Габышева, Н.И. Баурова // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2021. – №8. – С. 34-41.

47. Горбаткина, Ю.А. Адгезионная прочность в системах волокно – полимер / Ю.А. Горбаткина. – М.: Химия, 1987. – 192 с.

48. Горбаткина, Ю.А. Адгезия модифицированных эпоксидных матриц к армирующим волокнам / Ю.А. Горбаткина, В.Г. Иванова-Мумжиева, А.М. Куперман // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2016. – Т.58. – №5. – С. 439-447.

49. Горбаткина, Ю.А. Адгезия модифицированных эпоксидов к волокнам: Монография / Ю.А. Горбаткина, В.Г. Иванова-Мумжиева. – М.: ООО «ТОРУС ПРЕСС», 2018. – 216 с.

50. Горенберг, А.Я. Исследование деформации и разрушения полимерных матриц, волокон и композитов электронно-микроскопическими методами: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Москва, 2008. – 149 с.

51. Гречушкина, Д.Е. Исследование кинетики процессов течения эпоксидных связующих по поверхности углеродной ткани с металлическим покрытием / Д.Е. Гречушкина, В.А. Нелюб // Ремонт. Восстановление. Модернизация. – 2021. – №3. – С. 34-38.

52. Гузева, Т.А. Особенности разработки конструкторско-технологических решений при проектировании деталей из полимеров и композитов / Т.А. Гузева, Г.В. Малышева // Технология металлов. – 2022. – №4. – С. 35-41.

53. Гуляев, А.И. Количественный анализ микроструктуры граничного слоя «волокну-матрица» в углепластиках / А.И. Гуляев, С.В. Шуртаков // Труды ВИАМ. – 2016. – №7. – С.67-76.
54. Дасковский, М.И. Систематизация базисных факторов, препятствующих внедрению полимерных композиционных материалов в России (обзор) / М.И. Дасковский, М.С. Дориомедов, С.Ю. Скрипачев // Труды ВИАМ. – 2016. – №5. – С. 44-52.
55. Дебердеев, Р.Я. Оценка топологической структуры эпоксициклокарбонатных систем при естественном отверждении амином / Р.Я. Дебердеев, В.И. Иржак, Т.Р. Дебердеев // Клеи. Герметики. Технологии. – 2010. – №11. – С. 11-14.
56. Деев, И.С. Особенности формирования микроструктуры полимерной матрицы в органопластике на основе многокомпонентного эпоксидного связующего / И.С. Деев, Г.Ф. Железина, С.Л. Лонский [и др.] // Труды ВИАМ. – 2019. – №5(77). – С. 22-31.
57. Долотко, А.Р. Разработка способов получения и основ технологии новых полимерных силиконовых заливочных и литьевых материалов: дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2021. – 177 с.
58. Донецкий, К.И. Полимерные композиционные материалы для создания элементов трансмиссий авиационной техники (обзор) / К.И. Донецкий, Д.В. Быстрикова, Р.Ю. Караваев [и др.] // Труды ВИАМ. – 2020. – №3. – С. 82-93.
59. Дориомедов, М.С. Российский и мировой рынок полимерных композитов / М.С. Дориомедов // Труды ВИАМ. – 2020. – №6-7(89). – С. 29-37.
60. Думанский, А.М. Закономерности нелинейного поведения однонаправленного углепластика при скоростном деформировании / А.М. Думанский, М.А. Алимов, Л. Хао // Композиты и наноструктуры. – 2019. – Т.11. – №1(41). – С. 16-22.
61. Думанский, А.М. Прогнозирование и расчет анизотропии механических свойств однонаправленного углепластика при скоростном

нагрузении / А.М. Думанский, Х. Лю // Инженерный журнал: наука и инновации. – 2020. – №1(97). – С. 3-10.

62. Евдокимов, А.А. Влияние климатического старения на свойства ПКМ на основе эпоксивинилэфирного связующего / А.А. Евдокимов, А.П. Петрова, К.А. Павловский [и др.] // Труды ВИАМ. – 2021. – №3(97). – С. 128-136.

63. Елбакиева, А.В. Свойства эпоксидных связующих, модифицированных поливинилформальэтилалем / А.В. Елбакиева, З.У. Хлаинг, М.В. Трегубенко [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32. – №6(202). – С. 32-34.

64. Ефимов, А.А. Использование кремнийорганических соединений в качестве модификаторов эпоксидных композиций / А.А. Ефимов, А.И. Загидуллин, М.В. Колпакова [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. – 2008. – №4. – С. 12-17.

65. Жаворонок, Е.С. Реакционноспособные каучук – эпоксидные композиции: дис. ... канд. хим. наук. Москва, 2001. – 161 с.

66. Загидуллин, А.И. Структура и свойства эпоксидных композитов, отвержденных новыми кремнийсодержащими аминами / А.И. Загидуллин, Р. М. Гарипов, М. В. Колпакова [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. – 2008. – №1. – С. 17-19.

67. Зорин, В.А. Анализ изменения состояния деталей машин, изготовленных с использованием полимерных композиционных материалов / В.А. Зорин, Е.А. Косенко // Строительные и дорожные машины. – 2015. – №6. – С. 52-54.

68. Зорин, В.А. Методологическое обеспечение поддержки решений при технологической подготовке производства деталей машин с использованием полимерных композиционных материалов / В.А. Зорин, Е.А. Косенко // Строительные и дорожные машины. – 2015. – №9. – С. 33-36.

69. Зорин, В.А. Особенности применения капсулированных полимерных материалов в резьбовых соединениях транспортно-технологических машин / В.А. Зорин, А.М. Шакурова // Грузовик. – 2015. – №2. – С. 38-43.

70. Зорин, В.А. Устройство для инфракрасной термографии полимерных композиционных материалов в среде постоянного магнитного поля / В.А. Зорин, Е.А. Косенко, Н.И. Баурова / Патент на изобретение. RUS 2763987. 12.01.2022 г.
71. Зюкин, С.В. Изучение влияния содержания термопластичных модификаторов и режима отверждения на свойства эпоксиаминного связующего / С.В. Зюкин, М.П. Аринина, Н.В. Жиронкина [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т.26. – №3(132). – С. 106-109.
72. Иржак, В.И. Сетчатые полимеры – синтез, структура и свойства / В.И. Иржак, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколопян. – М.: Наука, 1979. – 250 с.
73. Иржак, В.И. Эпоксидные полимеры и нанокompозиты / В.И. Иржак. – Черногoловка: «Редакциoннo-издательский oтдел ИПХФ РАН», 2021. – 319с.
74. Каблов, В.Ф. Проблемы современной технологии полимеров: монография / В.Ф. Каблов. – Волгоград: ВПИ (филиал) ВолгГТУ, 2019. – 325 с.
75. Каблов, Е.Н. Композиты: сегодня и завтра / Е.Н. Каблов // Металлы Евразии. – 2015. – №1. – С. 36-39.
76. Качанов, Л.М. Основы механики разрушения / Л.М. Качанов. – М.: Наука, 1974. – 312 с.
77. Киреев, В.В. Химия кремнийорганических полимеров: учеб. пособие / В.В. Киреев, В.Н. Таланов. – М.: МИХМ, 1986. – 89с.
78. Кирюшина, В.В. Исследование влияния масштабного фактора на прочностные свойства полимерных композиционных материалов / В.В. Кирюшина, Ю.Ю. Ковалева, П.А. Степанов [и др.] // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2019. – №1. – С. 97 – 106.
79. Ковальчук, М.В. Природоподобные технологии: новые возможности и новые вызовы / М.В. Ковальчук, О.С. Нарайкин, Е.Б. Яцишина // Вестник Российской академии наук. – 2019. – Т.89. – №5. – С. 455-465.
80. Ковальчук, М.В. Природоподобные технологии - новые возможности и новые угрозы / М.В. Ковальчук, О.С. Нарайкин // Индекс безопасности. – 2016. – Т.22. – №3-4(118-119). – С. 103-108.

81. Ковязин, А.В. Регулирование реологических свойств жидких силиконовых резин, процессов вулканизации и физико-механических свойств вулканизаторов: дис. ... канд. хим. наук. Москва, 2009. – 122 с.

82. Коложвари, Е.А. Улучшение свойств эпоксиаминного связующего путем модифицирования термопластами / Е.А. Коложвари, И.Ю. Горбунова, М.Л. Кербер [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – Т.21. – №5(73). – С. 64-68.

83. Композиционные материалы: Справочник / В.В. Васильев, В.Д. Протасов, В.В. Болотин [и др.]; под общ. ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнопольского. – М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.

84. Коноплин, А.Ю. Исследование влияния отрицательных температур на напряженно-деформированное состояние клеесварных соединений / А.Ю. Коноплин, Н.И. Баурова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2022. – №4. – С. 2-5.

85. Коноплин, А.Ю. Прочность клеесварных соединений при длительном воздействии отрицательных температур / А.Ю. Коноплин, Н.И. Баурова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2021. – №3. – С. 18-22.

86. Коротеев, В.А. Зависимость свойств эпоксиаминной клеевой композиции, модифицированной полиэфиримидом, от способа приготовления и режима отверждения / В.А. Коротеев, В.А. Колышкин, И.А. Крючков [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – Т.25. – №3(119). – С. 74-76.

87. Коротеев, В.А. Изучение влияния различных термопластов на температуру стеклования отверждённого эпоксидного олигомера / В.А. Коротеев, И.А. Крючков, И.Ю. Горбунова [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – Т.24. – №4(109). – С. 48-51.

88. Коротеев, В.А. Регулирование свойств эпоксиаминной клеевой композиции при введении модификаторов различного строения / В.А. Коротеев, Р.И. Сопотов, И.Ю. Горбунова [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т.26. – № 3(132). – С. 128-130.

89. Корохин, Р.А. Физико-механические свойства дисперсно-наполненных эпоксидов / Р.А. Корохин, В.И. Солодилов, Ю.А. Горбаткина [и др.] // Пластические массы. – 2013. – №4. – С. 37- 41.

90. Косенко, Е.А. Влияние масштабного фактора на прочность углепластиков с двухкомпонентной матрицей / Е.А. Косенко, Н.И. Баурова, В.А. Нелюб // Химическая промышленность сегодня. – 2023. – №2. – С. 33-39.

91. Косенко, Е.А. Влияние материалов жидкой фазы различной химической природы на комплекс свойств полимерных композиционных материалов с двухфазной схемой армирования / Е.А. Косенко, Н.И. Баурова // Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения: Материалы VII Всероссийской научно-технической конференции, Москва, 24 ноября 2023 года. – Москва: Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», 2023. – С. 244-257.

92. Косенко, Е.А. Инфракрасная термография углепластиков с гибридной матрицей / Е.А. Косенко // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2022. – Т.84. – № 3(93). – С. 183-190.

93. Косенко, Е.А. Исследование влияния материалов жидкой фазы на реокинетические характеристики эпоксидного связующего / Е.А. Косенко, Н.И. Баурова, В.А. Нелюб // Химическая промышленность сегодня. – 2023. – №6. – С. 52-58.

94. Косенко, Е.А. Исследование влияния схемы армирования эпоксидной матрицы материалом жидкой фазы на прочность при растяжении / Е.А. Косенко, В.А. Нелюб, Н.И. Баурова // Химическая промышленность сегодня. – 2023. – №5. – С. 38-43.

95. Косенко, Е.А. Исследование деформационных свойств композитов с гибридной матрицей методом динамического механического анализа / Е.А. Косенко // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2021. – №10. – С.81-89.

96. Косенко, Е.А. Исследование деформационных свойств полимерных композиционных материалов с гибридной матрицей, применяемых при производстве деталей транспортно-технологических машин / Е.А. Косенко // Интерстроймех-2021: Сборник докладов XXV Международной научно-технической конференции, Москва, 5-7 октября 2021 года. – Москва: изд-во МИСИ – МГСУ, 2021. – С. 164-168

97. Косенко, Е.А. Исследование кинетики процесса взаимодействия материала «жидкой» фазы и эпоксидного связующего в процессе формования углепластиков / Е.А. Косенко, В.А. Нелюб, Н.И. Баурова // Актуальные проблемы науки о полимерах: Материалы III Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов, Казань, 10-12 апреля 2023 года. – Казань: изд-во КНИТУ, 2023. – С. 107-108.

98. Косенко, Е.А. Исследование механизма разрушения полимерных композиционных материалов с различными типами гибридных матриц, применяемых в машиностроении / Е.А. Косенко // Наука и техника в дорожной отрасли: Материалы конференции, Москва, 18 марта 2021 года. Том 2. – Москва: МАДИ, 2021. – С. 34-36.

99. Косенко, Е.А. Исследование механических свойств базальтопластиков с различными типами гибридных матриц / Е.А. Косенко, Н.И. Баурова, В.А. Зорин // Новые материалы, подходы и технологии проектирования, производства и эксплуатации ракетно-космической техники: Сборник докладов IV Международной молодежной конференции, Москва, 20 ноября 2020 года. – Москва: Издательский дом «Спектр», 2020. – С. 9-15.

100. Косенко, Е.А. Исследование свойств волокнистых полимерных композиционных материалов с двухфазной схемой армирования / Е.А. Косенко // Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырье, технологии: Сборник трудов. Тезисы докладов IV Международной научно-технической конференции, Дзержинск, 26-28 сентября 2023 года. – Н. Новгород: Гладкова О.В. – 2023. – С. 113-115.

101. Косенко, Е.А. Исследование структуры и свойств композиционных материалов на основе гибридных полимерных матриц / Е.А. Косенко // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XVIII Международной научно-практической конференции, Нальчик, 4-9 июля 2022 года. – Нальчик: изд-во «Принт Центр», 2022. – С. 174.

102. Косенко, Е.А. Исследование усталостной прочности волокнистых полимерных композиционных материалов с двухфазной схемой армирования / Е.А. Косенко // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XIX Международной научно-практической конференции, Нальчик, 3-8 июля 2023 года. – Нальчик: изд-во «Принт Центр», 2023. – С. 212.

103. Косенко, Е.А. Методика идентификации материала жидкой фазы в структуре полимерных композиционных материалов с двухфазной схемой армирования / Е.А. Косенко, Н.И. Баурова, В.А. Нелюб // Химическая промышленность сегодня. – 2024. – №1. – С. 67-78.

104. Косенко, Е.А. Методы неразрушающего контроля изделий машиностроения, изготовленных из полимерных композиционных материалов (обзор) / Е.А. Косенко // Ремонт. Восстановление. Модернизация. – 2020. – №1. – С. 12-17.

105. Косенко, Е.А. Оптимизация состава гибридной матрицы углепластиков с природоподобной структурой при производстве деталей машин, работающих в условиях отрицательных температур / Е.А. Косенко // Интерстроймех-2022: Материалы XXVI Международной научно-технической конференции, Ярославль, 12-14 октября 2022 года. – Ярославль: Ярославский государственный технический университет, 2022. – С. 294-305.

106. Косенко, Е.А. Оценка показателя жесткости углепластиков с гибридной матрицей / Е. А. Косенко // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2022. – Т.84. – №2(92). – С. 282-289.

107. Косенко, Е.А. Оценка технико-экономической эффективности применения полимерных композиционных материалов с двухфазной схемой

армирования / Е.А. Косенко // Вестник Технологического университета. – 2023. – Т.26. – №11. – С. 136-143.

108. Косенко, Е.А. Оценка усталостной прочности полимерных композиционных материалов с двухфазной схемой армирования в условиях циклического растяжения / Е.А. Косенко, В.А. Нелюб, Н.И. Баурова // Вестник Технологического университета. – 2023. – Т.26. – №10. – С. 75-79.

109. Косенко, Е.А. Оценка усталостной прочности углепластиков с двухфазной схемой армирования при циклическом изгибающем нагружении / Е.А. Косенко, Н.И. Баурова, В.А. Нелюб // Химическая промышленность сегодня. – 2023. – №4. – С. 37-42.

110. Косенко, Е.А. Оценка усталостной прочности углепластиков с различными типами гибридных матриц / Е.А. Косенко // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2022. – Т.84. – №2(92). – С. 262-268.

111. Косенко, Е.А. Перспективы применения полимерных композиционных материалов с различными типами гибридных матриц при производстве деталей машин / Е. А. Косенко, Н. И. Баурова, В. А. Зорин // Полимерные композиционные материалы нового поколения для гражданских отраслей промышленности: Сборник докладов Всероссийской научно-технической конференции, посвященной 90-летию со дня рождения профессора, д.т.н. Б.В. Перова, Москва, 23 октября 2020 года. – Москва: Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, 2020. – С. 42-54.

112. Косенко, Е.А. Полимерные композиционные материалы с двухфазной схемой армирования / Е.А. Косенко // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности: Материалы Международной научно-технической конференции, Могилев, 26 - 27 октября 2023 года. – Могилев: Белорус. – Рос. унт-т, 2023. – С. 64.

113. Косенко, Е.А. Применение динамического механического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии при оценке свойств полимерных композиционных материалов с гибридной матрицей / Е.А. Косенко, Н.И. Баурова

// Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения: Сборник докладов V Всероссийской научно-технической конференции, Москва, 19 ноября 2021 года. – Москва: Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», 2021. – С. 196-208.

114. Косенко, Е.А. Применение дифференциальной сканирующей калориметрии при исследовании характеристик полимерных композиционных материалов с различными типами гибридных матриц / Е.А. Косенко, Н.И. Баурова // Актуальные проблемы науки о полимерах: Сборник трудов II Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов, Казань, 25–26 мая 2021 года. – Казань: изд-во КНИТУ, 2021. – С. 156-158.

115. Косенко, Е.А. Применение инфракрасной термографии при дефектации деталей машин из полимерных композиционных материалов / Е.А. Косенко, В.А. Зорин, Н.И. Баурова // Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения: Материалы II Всероссийской научно-технической конференции, Москва, 30 ноября 2017 года. – Москва: Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, 2017. – С. 73-78.

116. Косенко, Е.А. Применение метода динамомеханического анализа при исследовании деформационных свойств полимерных композиционных материалов с различными типами гибридных матриц / Е.А. Косенко // Вестник Московского автомобильно-дорожного государственного технического университета (МАДИ). – 2020. – №2(61). – С. 24-31.

117. Косенко, Е.А. Применение полимерных композиционных материалов при изготовлении рессор транспортных средств (обзор) / Е.А. Косенко, К.С. Климова // Ремонт. Восстановление. Модернизация. – 2022. – №5. – С. 16-21.

118. Косенко, Е.А. Применение углепластиков с различными типами гибридных матриц при производстве деталей машин, работающих в условиях воздействия отрицательных температур / Е.А. Косенко, Н.И. Баурова, В.А. Зорин // Механизация и автоматизация строительства: Сборник статей III Региональной

научно-технической конференции, Самара, 17-18 декабря 2020 года. – Самара: Самарский государственный технический университет, 2020. – С. 267-273.

119. Косенко, Е.А. Природоподобные материалы и конструкции в машиностроении: Монография / Е.А. Косенко, Н.И. Баурова, В.А. Зорин. – М.: МАДИ, 2020. – 304с.

120. Косенко, Е.А. Природоподобные полимерные композиционные материалы и конструкции в дорожно-строительном машиностроении / Е.А. Косенко, Н.И. Баурова, В.А. Зорин // Новые полимерные композиционные материалы: Материалы XVI Международной научно-практической конференции, Нальчик, 07-11 октября 2020 года. – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова. – Нальчик, 2020. – С. 218-221.

121. Косенко, Е.А. Способ определения изгибной жесткости полимерных композиционных материалов при различных температурных условиях / Е.А. Косенко, Н.И. Баурова, В.А. Зорин / Патент на изобретение. RUS 2745947. 05.04.2021 г.

122. Косенко, Е.А. Формирование механических свойств полимерных композиционных материалов с различными типами гибридных матриц / Е.А. Косенко, П.Е. Демин // Технология металлов. – 2021. – №10. – С.28-34.

123. Костромина, Н.В. Разработка эпоксидных связующих, модифицированных термостойкими термопластами, для создания армированных композиционных материалов / Н.В. Костромина, Ю.В. Олихова, С.С. Малаховский [и др.] // Пластические массы. – 2022. – №9-10. – С. 17-19.

124. Кочергин, Ю.С. Релаксационные свойства композиционных материалов на основе смесей эпоксидных полимеров и термоэластопластов / Ю.С. Кочергин, Т.И. Григоренко, В.В. Золотарева // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2020. – №2. – С. 85-95.

125. Кочергин, Ю.С. Свойства композиционных материалов на основе смесей эпоксидных полимеров и олигосульфонов. Часть 3. Физико-механические свойства / Ю.С. Кочергин, В.В. Золотарева // Вестник Белгородского

государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2019. – №11. – С. 101-111.

126. Кочергин, Ю.С. Физико-механические свойства связующих на основе смесей эпоксидных полимеров и олигосульфонов / Ю.С. Кочергин, Т.И. Григоренко, Nannan Wang // Клеи. Герметики. Технологии. – 2019. – №10. – С. 11-18.

127. Крючков, И.А. Изучение закономерностей структурирования модифицированных эпоксидных олигомеров / И.А. Крючков, И.Ю. Горбунова, С.И. Казаков [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2009. – Т.23. – №5(98). – С. 51-56.

128. Ли, Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам / Х. Ли, К. Невилл. - Ленинград: Энергия, 1973. – 416 с.

129. Липатов, Ю.С. Межфазные явления в полимерах / Ю.С. Липатов. – Киев: Наукова думка, 1980. – 260с.

130. Липатов, Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю.С. Липатов. – М.: Химия, 1977. – 304с.

131. Лобанов, Д.С. Экспериментальные исследования деформационных и прочностных свойств полимерных композиционных материалов и панелей с наполнителем: дис. ... канд. техн. наук. Пермь, 2015. – 148 с.

132. Лотов, А.В. Многокритериальные задачи принятия решений: учеб. пособие / А.В. Лотов, И.И. Поспелов. – М.: МАКС Пресс, 2008. – 197 с.

133. Малаховский С.С. Связующие для углепластиков на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных термопластом / С.С. Малаховский, Н.В. Костромина, Ю.В. Олихова [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. – 2021. – № 5. – С. 18-22.

134. Малышева, Г.В. Оптимизация режимов отверждения стеклопластиков на основе эпоксидного связующего / Г.В. Малышева, П.С. Мараховский, Д.Я. Баринов [и др.] // Авиационные материалы и технологии. – 2023. – №2(71). – С. 94-103.

135. Маренков, И.Г. Перспективы применения пропиточных составов для обслуживания элементов подвески дорожных машин в различных температурных условиях / И.Г. Маренков, Н.И. Баурова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2021. – №6. – С. 40-44.
136. Мартинсон, Л.К. Квантовая физика / Л.К. Мартинсон, Е.В. Смирнов.– М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2021. – 527 с.
137. Межиковский, С.М. Химическая физика отверждения олигомеров: Монография / С.М. Межиковский, В.И. Иржак, А.Е. Чалых.– М.: изд-во Юрайт, 2019. – 276 с.
138. Минасян, Р.М. Однокомпонентные силиконовые герметики / Р.М. Минасян // Клеи. Герметики. Технологии. – 2010. – №10. – С. 18-20.
139. Михайлин, Ю.А. Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике / Ю.А. Михайлин. – СПб: Научные основы и технологии, 2013. – 720 с.
140. Морозова, П.А. Исследование свойств связующих на основе эпоксидиановой смолы, модифицированной полиэфирсульфоном / П.А. Морозова, И.Ю. Горбунова, С.В. Полуниин [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – №7(242). – С. 44-46.
141. Мочалова, Е.Н. Влияние количества отвердителя, температуры отверждения и поляризации на физико-механические характеристики эпоксидных клеевых композиций на основе олигомера DER-331 / Е.Н. Мочалова, Н.А. Лимаренко, М.Ф. Галиханов [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. – 2016. – №6. – С. 20-25.
142. Мошинский, Л.Я. Эпоксидные смолы и отвердители / Л.Я. Мошинский. – Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. – 370 с.
143. Мухелишвили, Н.И. Некоторые основные задачи математической теории упругости / Н.И. Мухелишвили. – М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1966. – 708с.
144. Нагорная, Я.А. Реологические свойства эпоксидных олигомеров с активными разбавителями - Лапроксидами и Лапролатом / Я.А. Нагорная, Д.А.

Трофимов, С.И. Шалгунов [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. – 2020. – №7. – С. 21-27.

145. Нелюб, В.А. Высокопрочные углепластики на эпоксидной матрице с регулируемым адгезионным взаимодействием: дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2015. – 157 с.

146. Нелюб, В.А. Многофункциональные полимерные композиты на основе металлизированных углеродных волокнистых материалов: дис. ... д-ра. техн. наук. Москва, 2020. – 310 с.

147. Нелюб, В.А. Оптимизация технологических режимов изготовления деталей из углепластиков / В.А. Нелюб // Химическая промышленность сегодня. – 2018. – №6. – С. 3-8.

148. Нестерук, Д.А. Тепловой контроль и диагностика / Д.А. Нестерук, В.П. Вавилов. – Томск: изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 112с.

149. Овчинников, С.В. Введение в теорию теплообмена: теплопроводность в твердых телах: учеб-метод пособие [Электронное издание] / С.В. Овчинников. – Саратов: СГУ имени Н.Г. Чернышевского, 2015. – 104 с.

150. Овчинский, А.С. Процессы разрушения композиционных материалов: имитация микро- и макромеханизмов разрушения на ЭВМ / А.С. Овчинский. – М.: Наука, 1988. – 278 с.

151. Онучин, Д.В. Изучение процесса отверждения эпоксидной клеевой композиции холодного отверждения, модифицированной сложными эфирами / Д.В. Онучин, Р.И. Сопотов, М.Л. Кербер [и др.] // Пластические массы. – 2012. – №8. – С. 6-9.

152. Онучин, Д.В. Физико-химические свойства эпоксидных композиций, модифицированных эпоксифосфазеном / Д.В. Онучин, И.С. Сиротин, И.А. Сарычев [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2019. – Т.61. – №3. – С. 195-203.

153. Орешко, Е.И. Расчет напряжений в слоистом материале / Е.И. Орешко, В.С. Ерасов, О.А. Лашов [и др.] // Труды ВИАМ. – 2018. – №10. – С. 93-106.

154. Орешко, Е.И. Обзор критериев прочности материалов / Е.И. Орешко, В.С. Ерасов, Д.В. Гриневиц [и др.] // Труды ВИАМ. – 2019. – №9. – С. 108-126.
155. Осипчик, В.С. Исследование процесса отверждения эпоксидных олигомеров / В.С. Осипчик, И.Ю. Горбунова, Н.В. Костромина [и др.] // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2014. – Т.57. – №3. – С. 19-22.
156. Осипчик, В.С. Реокинетика отверждения модифицированного эпоксидного связующего / В.С. Осипчик, С.А. Смотрова, В.М. Аристов [и др.] // Пластические массы. – 2012. – №2. – С. 17-19.
157. Ошмян, В.Г. Принципы структурно-механического моделирования полимеров и композитов / В.Г. Ошмян, С.А. Патлажан, Y. Remond // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2006. – Т.48. – №9. – С. 1691-1702.
158. Партон, В.З. Механика упругопластического разрушения / В.З. Партон, Е.М. Морозов. – М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1985. – 504.
159. Перепеченко, И.И. Введение в физику полимеров. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
160. Петрова, А.П. Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги / А.П. Петрова, Г.В. Малышева; под ред. Е.Н. Каблова. – М.: ВИАМ, 2017. – 472 с.
161. Петрова, А.П. Основные компоненты, входящие в состав отечественных эпоксидных клеев (обзор). Ч. I / А.П. Петрова, А.Ю. Исаев, О.И. Смирнов [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. – 2023. – №3. – С. 2-13.
162. Петрова, А.П. Основные компоненты, входящие в состав отечественных эпоксидных клеев (обзор). Ч. II. Пластификаторы и эластификаторы эпоксидных клеев / А.П. Петрова, А.Ю. Исаев, О.И. Смирнов [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. – 2023. – №4. – С. 2-17.
163. Пичкалев, А.В. Обобщенная функция желательности Харрингтона для сравнительного анализа технических средств / А.В. Пичкалев // Исследования наукограда. – 2012. – №1(1). – С.25-28

164. Погосян, М.А. Связанность территории Российской Федерации: от постановки комплексных задач к формированию комплексных научно-технических проектов / М.А. Погосян, Д.Ю. Стрелец, В.Г. Владимирова // Вестник Российской академии наук. – 2019. – Т.89. – №5. – С. 489-495.

165. Подиновский, В.В. Парето-оптимальные решения многокритериальных задач / В.В. Подиновский, В.Д. Ногин. – М.: Наука, 1982. – 256 с.

166. Полилов, А.Н. Биомеханика прочности волокнистых композитов / А.Н. Полилов, Н.А. Татусь. – М.: Физматлит, 2018. – 328 с.

167. Полилов, А.Н. Механизмы уменьшения концентрации напряжений в волокнистых композитах / А.Н. Полилов // Прикладная механика и техническая физика. – 2014. – Т.55.– №1. – С. 187-197.

168. Полилов, А.Н. Профилированные и ветвящиеся аналоги многолистовой треугольной рессоры / А.Н. Полилов, Н.А. Татусь, Ш. Тянь // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2018. – №4. – С. 209-222.

169. Полилов, А.Н. Технологическая механика композитов, основанная на изучении опыта природы в создании прочных биологических материалов-конструкций / А.Н. Полилов, Н.А. Татусь // Проблемы машиностроения и автоматизации. – 2021. – №1. – С. 59–85.

170. Полилов, А.Н. Этюды по механике композитов / А.Н. Полилов. – М: ФИЗМАТЛИТ, 2015. – 320 с.

171. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология / С.Л. Баженов, А.А. Берлин, А.А. Кульков [и др.]. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. – 352 с

172. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин [и др.]; под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.

173. Полунин, С.В. Исследование свойств армированных пластиков на основе модифицированной эпоксидной смолы / С.В. Полунин, С.С. Малаховский,

Н.В. Костромина [и др.] // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2022. – №11. – С. 31-35.

174. Полунин, С.В. Исследование свойств эпоксидных полимеров, модифицированных термопластами / С.В. Полунин, И.Ю. Горбунова, М.Л. Кербер [и др.] // Пластические массы. – 2022. – №9-10. – С. 14-16.

175. Работнов, Ю.Н. Введение в механику разрушения / Ю.Н. Работнов. – М.: Наука, 1987. – 80 с.

176. Работнов, Ю.Н. Механика деформируемого твердого тела / Ю.Н. Работнов. – М.: Наука, 1988. – 712 с.

177. Русанова, С.Н. Использование олигомеров и полимеров для стабилизации полиолефинов / С.Н. Русанова, С.Ю. Софьина, И.А. Старостина [и др.] // Вестник Технологического университета. – 2022. – Т.25. – №11. – С. 68-76.

178. Самохвалов, Ю.Я. Оценка эффективности научных и научно-технических проектов на основе обобщенной функции Харрингтона / Ю.Я. Самохвалов, О.И. Бурба // Математичні моделі та методи. – 2018. – №4(50). – С. 77-85.

179. Свитачева, М.П. О некоторых многокритериальных методах выбора плановых решений / М.П. Свитачева // Социально-экономический и гуманитарный журнал. – 2016. – №3(3). – С. 32-38.

180. Северов, П.Б. Экспериментальное исследование механического поведения слоистых углепластиков при статическом и циклическом нагружении / П.Б. Северов, А.М. Думанский // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 2014. – №5. – С. 93-97.

181. Сидоров, О.И. Исследование реокинетики отверждения эпоксидных связующих / О.И. Сидоров, Ю.М. Милехин // Пластические массы. – 2013. – №9. – С. 14-17.

182. Сидоров, О.И. Модификация связующего ЭДТ-10 / О.И. Сидоров, Ю.М. Милехин // Пластические массы. – 2009. – №10. – С. 2-8.

183. Сидоров, О.И. Модификация эпоксиполимеров нанокремнеземом / О.И. Сидоров, А.Н. Осавчук, А.А. Матвеев [и др.] // Пластические массы. – 2013. – №10. – С. 42-45.
184. Симонов-Емельянов, И.Д. Нанозффект в эпоксиананокомпозитах / И.Д. Симонов-Емельянов, А.А. Пыхтин // Пластические массы. – 2019. – №11-12. – С. 3-6.
185. Симонов-Емельянов, И.Д. Физико-механическая монолитность структуры и свойства высокопрочных полимерных композиционных материалов / И.Д. Симонов-Емельянов, Н.В. Апексимов, А.Н. Трофимов [и др.] // Конструкции из композиционных материалов. – 2019. – №2(154). – С. 30-36.
186. Синеоков, А.П. Реакционные адгезивы на основе (мет)акриловых олигомеров / А.П. Синеоков, Д.А. Аронович, З.С. Хамидулова, [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. – 2012. – №1. – С.10-17.
187. Соловьев, В.И. Методы оптимальных решений: учеб. пособие / В.И. Соловьев. – М.: Финансовый университет, 2012. – 364 с.
188. Сопотов, Р.И. Влияние модификаторов полисульфона и полиэфирсульфона на термомеханические свойства эпоксиаминного связующего / Р.И. Сопотов, И.Ю. Горбунова, Д.В. Онучин [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т.29. – №10(169). – С. 62-64.
189. Сопотов, Р.И. Изучение влияния содержания термопластичных модификаторов и режима отверждения на ударную вязкость эпоксиаминного связующего / Р.И. Сопотов, И.Ю. Горбунова // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Т.27. – №3(143). – С. 101-103.
190. Старков, А.И. К вопросу о выборе температурно-временного режима отверждения препрега углепластика КМКУ-6.80.SYT49(S) на основе клеевого связующего пониженной горючести / А.И. Старков, К.Е. Куцевич, А.П. Петрова [и др.] // Труды ВИАМ. – 2023. – №3(121). – С. 29-38.
191. Староверов, Н.Н. Применение полимерных композиционных материалов в системах подпрессоривания колесных машин / Н.Н. Староверов, Г.О.

Котиев, А.А. Смирнов // Наука и образование: научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2011. – №6. – С. 1.

192. Староверов, Н.Н. Разработка методов прогнозирования упругодемпфирующих свойств и моделирования механического поведения листовых рессор из композиционных материалов в системах поддресоривания колесных машин: дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2011. – 167 с.

193. Строганов, В.Ф. Влияние эпоксикаучуков на релаксационные свойства эпоксиполимеров с эффектом памяти формы / В.Ф. Строганов, А.С. Ахметшин, М.О. Амельченко [и др.] // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2021. – №3. – С. 38-43.

194. Сычева, М.В. Получение эпоксиуретановых олигомеров и покрытия на их основе / М.В. Сычева, Р.М. Гарипов, Р.Я. Дебердеев // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №9. – С. 364-368.

195. Тарабрина, Т.Д. Свойства углепластиков, изготовленных с использованием технологии пайки / Т.Д. Тарабрина, В.А. Нелюб // Технология металлов. – 2022. – №2. – С. 21-27.

196. Темникова, Н.Е. Полиариленсульфиды: получение, свойства, применение (обзор) / Н.Е. Темникова, Г.В. Малышева, О.С. Стоянов // Вестник Технологического университета. – 2023. – Т.26. – №3. – С. 10-16.

197. Теория прогнозирования и принятия решений / С.А. Саркисян, В.И. Каспин, В.А. Лисичкин [и др.]; под ред. С.А. Саркисян. – М.: Высшая школа, 1977. – 351 с.

198. Терешков, А.Г. Оценка технико-экономической эффективности использования термопластичных полимеров, предназначенных для изготовления препрега на основе углеродной ленты / А.Г. Терешков, А.Д. Галкова, А.С. Бородулин [и др.] // Химическая промышленность сегодня. – 2022. – №6. – С. 32-41.

199. Тимофеева, А.Г. Перспективы применения вторичных нетканых материалов в качестве армирующего наполнителя композитов в машиностроении /

А.Г. Тимофеева, Н.И. Баурова // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2023. – №1. – С. 29-32.

200. Тимошков, П.Н. Анализ технологий производства изделий из непрерывно армированных полимерных композиционных материалов безавтоклавными способами изготовления (обзор) / П.Н. Тимошков, А.В. Хрульков // Труды ВИАМ. 2017. – №11. – С. 73-81.

201. Тимошков, П.Н. Композиционные материалы в автомобильной промышленности (обзор) / П.Н. Тимошков, А.В. Хрульков, Л.Н. Язвенко // Труды ВИАМ. – 2017. – №6. – С. 61-68.

202. Титов, В.Г. Программа для выбора оптимального состава шихты для изготовления композитной заготовки / В.Г. Титов, А.Г. Залазинский // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2018. – №3. – С. 31-36.

203. Трусова, Е.Ю. Формирование структуры временно пластифицированной матрицы полимерных композиционных материалов с регулируемой деформативностью для трансформируемых конструкций / Е.Ю. Трусова, Н.А. Козлов, П.Г. Бабаевский // Пластические массы. – 2020. – №1-2. – С. 8-11.

204. Уржумцев, Ю.С. Прогнозирование длительного сопротивления полимерных материалов / Ю.С. Уржумцев, М.: Наука, 1982. – 222 с.

205. Фудзии, Т. Механика разрушения композиционных материалов / Т. Фудзии, М. Дзако: [перевод с японского С.Л. Масленникова]; под ред. В.И. Бурлаева. – М.: Мир, 1982 – 232с.

206. Хараев, А.М. Исследование релаксационных переходов в некоторых ароматических полиэфирах / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – №13. – С. 928-936

207. Хоанг, Т.В. Свойства и реокинетика процессов отверждения эпоксиаминной композиции на основе ЭД-20 / Т.В. Хоанг, В.С. Осипчик, И.Ю.

Горбунова [и др.] // Химическая промышленность сегодня. – 2009. – №4. – С. 15-19.

208. Хозин, В.Г. Усиление эпоксидных полимеров / В.Г. Хозин. – Казань: Дом печати, 2004. – 446 с.

209. Хохлова, Е.В. Исследование процессов отверждения эпоксиаминных связующих, модифицированных термостойкими термопластами // Е.В. Хохлова, И.Ю. Горбунова, С.В. Полуниин [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т36. – №6. – С. 90-93.

210. Черепанов, Г.П. Механика разрушения композиционных материалов / Г.П. Черепанов. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1983. – 296 с.

211. Чернин, И.З. Эпоксидные полимеры и композиции / И.З. Чернин, Ф.М. Смехов, Ю.В. Жердев. – М.: Химия, 1982. – 232с.

212. Черноруцкий, И.Г. Методы оптимизации в теории управления: учеб. пособие / И.Г. Черноруцкий. – СПб.: Питер, 2004. – 256 с.

213. Чунг, Д.Д. Изучение влияния отвердителя на свойства и процесс отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20 / Д.Д. Чунг, Х.Т. Ву, В.С. Осипчик [и др.] // Пластические массы. – 2010. – №10. – С. 53-55.

214. Чэнь, Я. Алгоритм оптимизации технологических режимов формования композитов на основе эпоксидной матрицы / Я. Чэнь, М.А. Городецкий, В.А. Нелюб [и др.] // Технология металлов. – 2019. – №2. – С.18-22.

215. Чэнь, Я. Методика оценки кинетики процесса отверждения полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных связующих / Я. Чэнь, Н.И. Худобердин, П.П. Маунг [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. – 2019. – №12. – С. 10-14.

216. Шапагин, А.В. Структурообразование в системах эпоксидные олигомеры-термопласты: дис. ... канд. хим. наук. Москва, 2004. – 163 с.

217. Шаповалов, Л.А. Моделирование в задачах механики элементов конструкций / Л.А. Шаповалов. – М.: Машиностроение, 1990. – 288 с.

218. Шетц, М. Силиконовый каучук / М. Шетц.– Ленинград: Химия, 1975. – 192 с.
219. Штойер, Р. Многокритериальная оптимизация / Р. Штойер: [перевод с английского Е.М. Столяровой]; под ред. А.В. Лотова. – М.: Радио и связь, 1992. – 504с.
220. Aronovich, D.A. Achievements in the field of initiating systems of curing of anaerobic adhesives/ D.A. Aronovich // Polymer Science, Series D. – 2021. – №14. – pp. 143-155.
221. Bolotnikov, I.S. Choice of cutting conditions for basalt fiber reinforced polymers / I.S. Bolotnikov, E.A. Kosenko, P.E. Demin // Russian Metallurgy (Metally). – 2022. – Vol.2022. – №13. – pp. 1702–1708.
222. Bolotnikov, I.S. Influence of machining modes and negative temperature on the static bending strength of carbon fiber reinforced plastics / I.S. Bolotnikov, E.A. Kosenko, P.E. Demin // Polymer Science - Series D. – 2023. – Vol.16. – №4. – pp. 1028–1033.
223. Bolotnikov, I.S. Methods for mechanical processing of machine parts made of fibrous polymer composite materials (Review) / I.S. Bolotnikov, E.A. Kosenko // Steel in Translation. – 2023. – Vol.53. – №7. – pp. 586–588.
224. Bolotnikov, I.S. Tool selection in machining the edges of carbon fiber parts / I.S. Bolotnikov, E.A. Kosenko, N.I. Baurova, V.A. Zorin // Russian Engineering Research. –2022. – Vol.42. – №11. – pp. 1185–1188.
225. Bornosuz, N.V. The curing rheokinetics of epoxyphosphazene binders / N.V. Bornosuz, I.Y. Gorbunova, V.V. Kireev [et al.] // Materials. – 2020. – №13(24). – P. 5685.
226. Borodulin, A.S. Experimental determination of the adhesive characteristics of the «elementary fiber-epoxy matrix» system / A.S. Borodulin, V.A. Nelyub, G.V. Malysheva [et al] // E3S Web of Conferences. – 2023. – Vol.413. – P. 02034.
227. Cook, J. A mechanism for the control of crack propagation in all-brittle systems / J. Cook, J.E. Gordon // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. – 1964.– Vol.282. – №1391. – pp. 508-520.

228. Gordon, J.E. The New Science of Strong Materials: Or Why You Don't Fall Through the Floor. – UK: Penguin Books, Penguin Books Ltd., 1991. – 304 p.
229. Hsieh, T.H. The toughness of epoxy polymers and fibre composites modified with rubber microparticles and silica nanoparticles / T.H. Hsieh, A.J. Kinloch, K. Masania [et al] // Journal of Materials Science. – 2010. – Vol.45. – pp. 1193–1210
230. Huang, Z.-M. Constitutive relation, deformation, failure and strength of composites reinforced with continuous/short fibers or particles / Z.-M. Huang // Composite Structures. – 2021. – Vol.262. – P. 113279.
231. Kosenko, E. Assessment of the stress-strain state of machine structural elements made of polymer composite materials with a hybrid matrix by numerical simulation / E. Kosenko, V. Nelyub, V. Zorin // E3S Web of Conferences ERSME. – 2023.– Vol.376.– P. 01017.
232. Kosenko, E. Creation of basalt plastics with different types of hybrid matrices / E. Kosenko, N. Baurova, V. Zorin // Materials Science Forum. – 2021. – Vol.1037 MSF. – pp. 189-195.
233. Kosenko, E. Quality control of parts which were manufactured from polymeric composite materials with hybrid matrix with the application of method of infrared thermography / E. Kosenko, N. Baurova, V. Zorin // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol.971. – P. 022098.
234. Kosenko, E.A. A study of the influence of negative temperatures on the impact strength of a carbon-fiber composite with a hybrid matrix / E.A. Kosenko, N.I. Baurova, V.A. Zorin // Polymer Science - Series D. – 2023. – Vol.16. – №4. – pp. 957–964.
235. Kosenko, E.A. A study of the strength properties of carbon-fiber-reinforced plastics with a two-phase reinforcement scheme / E.A. Kosenko, V.A. Nelyub, N.I. Baurova // Polymer Science - Series D. – 2024. – Vol. 17. – № 1. – pp. 106-109.
236. Kosenko, E.A. Analysis of the effect of a constant magnetic field on the results of infrared thermography quality control of the polymeric parts / E.A. Kosenko, V.A. Zorin, N.I. Baurova // Polymer Science - Series D. – 2019. – Vol.12. – №1. – pp. 69–71.

237. Kosenko, E.A. Evaluation of the stress-strain state of a polymer-composition material with a hybrid matrix / E.A. Kosenko, V.A. Nelyub // *Polymer Science - Series D*. – 2022. – Vol.15. – №2. – pp. 240-244.

238. Kosenko, E.A. Impact toughness of carbon fiber-reinforced polymers under extremely low Arctic temperature conditions: the role of hybrid matrix components / E.A. Kosenko, N.I. Baurova, V.A. Zorin // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2023. – Vol. 2023. – №. 13. – pp. 2167-2172.

239. Kosenko, E.A. Mechanical properties of carbon fiber reinforced plastics with various types of hybrid matrices at negative temperatures / E.A. Kosenko, N.I. Baurova, V.A. Zorin // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2021. – Vol.2021. – №13. – pp. 1705-1708.

240. Kosenko, E.A. Naturelike materials and structures in mechanical engineering / E.A. Kosenko, N.I. Baurova, V.A. Zorin // *Polymer Science - Series D*. – 2021. – Vol.14. – №1. – pp. 69-72.

241. Kosenko, E.A. Optimization of the composition of polymer composite materials with hybrid matrices for the production of machine parts operating in Arctic conditions / E.A. Kosenko, V.A. Zorin // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – Vol.1990. – P. 012070.

242. Kosenko, E.A. Prospects of applying the neural-network modeling for estimating the structure and properties of polymer-composite materials with hybrid matrices / E.A. Kosenko, A.V. Ostroukh, N.I. Baurova // *Polymer Science - Series D*. – 2022. – Vol.15. – №3. – pp. 452–456.

243. Kosenko, E.A. Service properties of composites with various types of hybrid matrices / E.A. Kosenko, N.I. Baurova, V.A. Zorin // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2020. – Vol.2020. – №13. – pp. 1526–1530.

244. Kosenko, E.A. Simulation of the characteristics of a composite material with a “liquid” matrix / E.A. Kosenko, V.A. Nelyub // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2022. – Vol.2022. – №13. – pp. 1744–1749.

245. Kosenko, E.A. Study of the kinetics of the interaction process of material of “liquid” phase and epoxy binder / E.A. Kosenko, V.A. Nelyub, N.I. Baurova // *Polymer Science - Series D*. – 2023. – Vol.16. – №4. – pp. 924–927.

246. Kosenko, E.A. The development of natural-like polymer composite materials with liquid matrix and their use in mechanical engineering / E.A. Kosenko, N.I. Baurova, V.A. Zorin // *Polymer Science. Series D.* – 2020. – Vol.13. – №3. – pp. 341-344.

247. Li, Ch. Tensile property and toughening mechanism of nanoparticle-modified epoxy adhesive / Ch. Li, J. Long, Y. Li [et al] // *Journal of Materials in Civil Engineering.* – 2023. – Vol.35. – №5. – P. 04023083.

248. Long, J. Enhancement of mechanical and bond properties of epoxy adhesives modified by SiO₂ nanoparticles with active groups/ J. Long, Ch. Li, Y. Li // *Polymers.* – 2022. – Vol.14. – №10. – P. 2052.

249. Maung, P.P. A study of the effect of network angle of fabrics on kinetics of impregnation upon molding of articles made from carbon plastics / P.P. Maung, G.V. Malysheva, S.A. Gusev // *Polymer Science – Series D.* – 2016. – Vol.9. – №4. – pp. 407–410.

250. Maung, P.P. Optimization of technological modes for moulding composites using vacuum infusion technology / P.P. Maung, P.Thant Kyaw, G.V. Malysheva // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* – 2020. – Vol.971. – №3. – P. 032048.

251. Maung, P.P. Simulation and optimization of vacuum assisted resin infusion process for large-sized structures made of carbon fiber-reinforced plastic / P.P. Maung, T.L. Htet, G.V. Malysheva // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* – 2020. – Vol.709. – №2. – P. 022041.

252. Neluyb, V.A. New technologies for producing multifunctional reinforced carbon plastics / V.A. Neluyb, G.V. Malysheva, I.A. Komarov // *Materials Science Forum.* – 2021. – Vol.1037 MSF. – pp. 196-202.

253. Nelyub, V. Investigation of properties of elementary carbon fibers with different technologies for preparing their surfaces before metallization / V. Nelyub, S. Fedorov, Y. Klimovich // *Journal of Physics: Conference Series, Moscow, 2021.* – P. 012078.

254. Nelyub, V.A. Modern treatment technologies of carbon fibre for ensuring the high strength carbon fibre reinforced plastic production / V.A. Nelyub, G.V. Malysheva // MATEC Web of Conferences. – 2017. – Vol.129. – P. 02001.

255. Nelyub, V.A. Technology of treatment of carbon fibers under electromagnetic influences of various origins to produce high-strength carbon fiber reinforced plastics / V.A. Nelyub, I.A. Komarov // Russian Metallurgy (Metally). – 2021. – №13. – pp. 1696-1699.

256. Nelyub, V.A. The stress-strain state evaluation of elementary carbon fibers with metal coatings / V.A. Nelyub // Journal of Physics: Conference Series, Moscow, 2021. – P. 012071.

257. Nelyub, V.A. Thixotropy hysteresis and structure formation in elastomeric suspensions / V.A. Nelyub, A.S. Borodulin, L.P. Kobets [et al] // Inorganic Materials: Applied Research. – 2018. – Vol.9 – №4. – pp. 603-608.

258. Okamoto, Y. Anaerobic adhesive cure mechanism – I / Y. Okamoto // The Journal of Adhesion. – 1990. – Vol.32. – №4. – pp. 227-235.

259. Okamoto, Y. Anaerobic adhesive cure mechanism – II / Y. Okamoto // The Journal of Adhesion. – 1990. – Vol.32. – №4. – pp. 237-244.

260. Pavlukovich, N. Rheological research of the curing processes of the epoxy-amine compositions based on ED-20 resin / N. Pavlukovich, A. Leshtaev, V. Buryakov [et al] // E3S Web of Conferences. – Vol.376. – P. 01016

261. Sineokov, A.P. Mechanism of initiation of the curing of anaerobic adhesives / A.P. Sineokov, D.A. Aronovich, A.F. Murokh, Z.S. Khamidulova // International Polymer Science and Technology. – 2008. – №35(7). – pp. 31-38.

262. Sprenger, S. Epoxy resins modified with elastomers and surface-modified silica nanoparticles / S. Sprenger // Polymer. – 2013. – Vol.54. – №18. – pp. 4790-4797.

263. Wang, X. Prediction of the inter-fiber mechanical properties of composites: Part I standardization micro-scale modelling method and damage analysis / X. Wang, Zh. Guan, X Liu [et al] // Composite Structures. – 2021. – Vol.271. – P. 114127.

264. Wicaksono, S. A review of advances in fatigue and life prediction of fiber-reinforced composites / S.Wicaksono, G.B. Chai // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials Design and Applications. – 2013. – Vol.227. – №3. – pp. 179-195.

265. Zhang, P. Phase field modelling of progressive failure in composites combined with cohesive element with an explicit scheme / P. Zhang, W. Yao, X Hu [et al] // Composite Structures. – 2021. – Vol.262. – P. 113353.

266. Zorin, V.A. Analysis of the influence of quantum-mechanical processes on the possibilities of determining the low degree of curing a binder when molding products from polymer composite materials / V.A. Zorin, N.I. Baurova, E.A. Kosenko // Polymer Science - Series D. – 2018. – Vol.11. – №3. – pp. 334 – 338.

267. Zorin, V.A. Assessing the state of mechanical systems of different complexity / V.A. Zorin, N.I. Baurova, V.I. Balovnev, V.V. Grib, E.A. Kosenko // Russian engineering research. – 2019. – Vol.39. – №8. – pp. 683 – 685.

268. Zorin, V.A. Detection of defects in components made of dispersion-filled polymeric materials by the method of infrared thermography / V.A. Zorin, N.I. Baurova, E.A. Kosenko // Polymer Science - Series D. – 2017. – Vol.10. – №3. – pp. 241-243.

269. Zorin, V.A. Information model of state change in mechanical system / V.A. Zorin, N.I. Baurova, V.I. Balovnev, V.V. Grib, E.A. Kosenko // Russian engineering research. – 2019. – Vol.39. – №8. – pp. 680 – 682.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Акт о внедрении результатов диссертационной работы на предприятии ЗАО «Универсал-Аэро»



Разработка, производство
и ремонт авиационной техники

ЗАО «Универсал-Аэро»
Россия, 125383 г. Москва, Строительный проезд, дом 7
Тел./факс: +7 (499) 492-67-75, 492-67-81
e-mail: universal@aovt.ru; www.universal-aero.ru

АКТ О ВНЕДРЕНИИ результатов диссертационной работы Косенко Екатерины Александровны

ЗАО «Универсал-Аэро» совместно с Косенко Е.А. в период с сентября 2019 года по январь 2023 года проводили опытно-конструкторские работы, направленные на переход производства конструктивных элементов бортовых средств пакетирования грузов для широкофюзеляжных самолетов из металла к их изготовлению из полимерных композиционных материалов.

Косенко Е.А. были разработаны и внедрены в производство: технология производства корпусных деталей из волокнистых полимерных композиционных материалов с двухфазной схемой армирования, методика идентификации структуры композиционных материалов с двухфазной схемой армирования, технологический регламент производства композитных конструкций с двухфазной схемой армирования.

Значимость работы Косенко Е.А. заключается в возможности создания прочных, жестких и долговечных композиционных материалов с высокой стойкостью к воздействию знакопеременных и ударных нагрузок, в том числе в условиях воздействия сверхнизких температур.

Особый интерес для ЗАО «Универсал-Аэро» представляют полученные Косенко Е.А. результаты системного исследования всего комплекса факторов на разных стадиях процесса формования деталей из полимерных композиционных материалов с двухфазной схемой армирования. Опытные-конструкторские работы в данном направлении совместно с Косенко Е.А. и ФГБОУ ВО «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)» планируется продолжать.

Внедрение результатов работы Косенко Е.А. позволило осуществить замену металлических конструктивных элементов бортовых средств пакетирования грузов для широкофюзеляжных самолетов на композитные, обеспечив экономическую эффективность производства.

Генеральный директор

« 8 » февраля 2023 г.



М.М. Стыскин



ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Акт о внедрении результатов диссертационной работы в учебный процесс ФГБОУ ВО «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)»



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«МОСКОВСКИЙ АВТОМОБИЛЬНО-ДОРОЖНЫЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ (МАДИ)»

Россия, 125319, Москва, Ленинградский проспект, 64.
Тел. (499) 346-01-68 (доб. 1371) - ректор, факс (499) 151-8965. Интернет: <http://www.madi.ru>, E-mail: info@madi.ru



Утверждаю

Проректор по учебной работе

В.В. Татаринов

2023 г.

АКТ

о внедрении в учебный процесс результатов работы Косенко Екатерины Александровны

Результаты работы к.т.н., доцента кафедры «Производство и ремонт автомобилей и дорожных машин» Косенко Е.А. по направлению исследований «Волокнистые полимерные композиционные материалы на основе эпоксидной матрицы с двухфазной схемой армирования» внедрены в учебный процесс ФГБОУ ВО «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)».

Результаты разработок и исследований Косенко Е.А. используются при подготовке по программам специалитета по специальности 23.05.01 «Наземные транспортно-технологические средства», специализация «Подъемно-транспортные, строительные, дорожные средства и оборудование», бакалавриата по направлению 15.03.01 «Машиностроение» и магистратуры по направлениям 23.04.02 «Наземные транспортно-технологические комплексы» и 15.04.01 «Машиностроение».

Разработанные алгоритмы выбора оптимального состава полимерных композиционных материалов с двухфазной схемой армирования; технология производства деталей из полимерных композиционных материалов с двухфазной схемой армирования, методика идентификации структуры полимерных композиционных материалов с двухфазной схемой армирования и результаты экспериментальных исследований используются при чтении лекций, проведении семинаров и практических занятий.

Результаты диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук Косенко Е.А. рекомендованы к внедрению в учебный процесс решением кафедры «Производство и ремонт автомобилей и дорожных машин» (протокол №3 от «16» ноября 2022 г.).

Зав. кафедрой «Производство и ремонт
автомобилей и дорожных машин»
д.т.н., профессор

В.А. Зорин